



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA RURAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**ÓXIDOS DE Fe E Al NO DESLOCAMENTO VERTICAL DE P EM  
NEOSSOLOS REGOLÍTICOS**

**Kalline de Almeida Alves Carneiro**

**(Tese de Doutorado)**

AREIA – PB  
JUNHO – 2019

**KALLINE DE ALMEIDA ALVES CARNEIRO**

**ÓXIDOS DE Fe E Al NO DESLOCAMENTO VERTICAL DE P EM  
NEOSSOLOS REGOLÍTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo. Área de concentração: Ciclos Biogeoquímicos em Agroecossistemas Familiares.

Orientadora: Prof. Dr. Vânia da Silva Fraga

Coorientador: Prof. Drº Marcos Metri Corrêa

AREIA – PB

JUNHO – 2019

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

C289ó Carneiro, Kalline de Almeida Alves.

ÓXIDOS DE Fe E Al NO DESLOCAMENTO VERTICAL DE P  
EM  
NEOSSOLOS REGOLÍTICOS / Kalline de Almeida Alves  
Carneiro. - Areia-PB, 2019.  
172 f.

Orientação: Vânia da Silva Fraga.  
Coorientação: Marcos Metri Corrêa.  
Tese (Doutorado) - UFPB/PPGCS/CCA.

1. Lixiviação de P. 2. Cinética de sorção. 3.  
Mineralogia do RR. I. Fraga, Vânia da Silva. II.  
Título.

UFPB/BC

KALLINE DE ALMEIDA ALVES CARNEIRO

**ÓXIDOS DE FE E AL NO DESLOCAMENTO DE P EM NEOSSOLOS  
REGOLÍTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo. Área de concentração: Ciclos Biogeoquímicos em Agroecossistemas Familiares.

Aprovada em 06/06/2019.

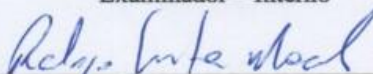
**BANCA EXAMINADORA**



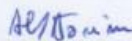
Prof. Dr. Vânia da Silva Fraga  
UFPB/DSER/PPGCS  
Orientadora



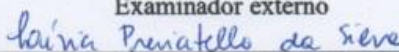
Bruno de Oliveira Dias  
Professor/DSER/UFPB  
Examinador – Interno



Rodrigo Santana Macedo  
Pesquisador/INSA-PB  
Examinador externo



Antonio Celso Dantas Antonino  
Professor/UFPE  
Examinador externo



Livia Previatello da Silva  
Pesquisadora/UFPE  
Examinador – Externo

A Deus, dono de toda sabedoria e poder.

Aos meus pais, Emanuel Messias, Selma e aos meus irmãos Kennedy e Karol, pelo fraterno convívio, os quais sempre acreditaram no meu potencial acadêmico. Aos meus avós, Nelson Carneiro, Severina e Tia Nelma Carneiro, fontes de inspiração e exemplos de vida, auxílio e estímulo ao longo da vida. A todos os meus familiares e amigos.

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades, pela existência da natureza em toda sua complexidade e por me conceder saúde para concretizar meus sonhos. A todos àqueles que participaram de uma etapa particularmente de imensa importância na minha vida, os quais me apoiaram nesta longa caminhada e contribuíram para a realização deste trabalho que só foi possível graças à colaboração de forma efetiva da instituição de ensino, dos vários profissionais, amigos e familiares, aos quais deixo minha gratidão, reconhecimento e carinho;

À Universidade Federal da Paraíba - UFPB, através do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de cursar e concluir o Doutorado em Ciência do Solo. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de recursos que permitiram a realização desse trabalho, juntamente com a instituição CCA/UFPB e ao PPGCS;

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia da Silva Fraga (Querida Orientadora), meus sinceros agradecimentos pela orientação, ensinamentos, por acreditar e confiar sempre no meu trabalho no Laboratório de Matéria Orgânica do Departamento de Solos e Engenharia Rural da UFPB, respeito, amizade, carinho, auxílio a pesquisa e paciência ao longo de todo doutoramento, assim como acolhimento na realização do estágio de docência e ajuda nos momentos de dúvidas;

Ao meu Co-Orientador Marcos Metri Corrêa, respeito, amizade, carinho, auxílio, paciência e compartilhamento de conhecimento;

Ao Prof.<sup>o</sup> Dr. Ignácio Hernán Salcedo (in memória) pela orientação, pelos ensinamentos científicos repassados, amizade, carinho, respeito e auxílio à pesquisa durante um ano e 10 meses de doutoramento;

Ao professor Dr.<sup>o</sup> Bruno de Oliveira Dias, pela amizade, ensinamentos científicos, orientações no decorrer do experimento e respeito;

Ao Dr.<sup>o</sup> Tancredo Augusto Feitosa De Souza, pela amizade, compartilhamento e ensinamentos científicos;

A Dr.<sup>a</sup> Juliana Zomazete dos Santos, pela amizade, compartilhamento e ensinamentos científicos;

Ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA) pelo acesso às medidas de DRX e FRX pelo acolhimento e ao desenvolvimento de análises realizadas;

Ao Professor Dr<sup>o</sup>. Rafael pelos ensinamentos, amizade e respeito;

Aos pesquisadores do INSA Alexandre Bakker e Rodrigo Santana por toda colaboração e ensinamentos;

Ao grupo de pesquisa do DEN e da UFRPE, professores doutores Antônio Celso Dantas, Marcus Metri e as pesquisadoras Manuella Virginia Salgueiro e Livia Previatello, por todo apoio, ensinamentos e orientações;

A todos os funcionários do Laboratório de Física e Química do Solo;

A todos os companheiros de curso e do Laboratório de Matéria Orgânica: Ewerton Abrantes, Jonny Vendrúsculo, Thiago, Renato, Victor, Adilson, Marianne, Júlia Eudócia, Belchior, Daniel, Auriléia, Liliane, André, João Ítalo, Mateus, Maria Aparecida, Julião entre outros amigos;

Aos agricultores familiares da cidade de Remígio e Esperança por disponibilizarem suas propriedades para o referido estudo de pesquisa;

Aos meus pais amados Selma de Almeida Alves Carneiro e Emanuel Messias Alves Carneiro, por todo amor, preocupação, por acreditar sempre que eu alcançaria todos meus sonhos profissionais;

Aos meus irmãos amados, Kennedy de Almeida, Karol de Almeida e as minhas sobrinhas Karollainy, Larissa e Giovanna Vitória pelo amor e carinho a mim dedicados;

A meu avô Nelson Carneiro (In Memória), sempre me aconselhou a triunfar em caminhos difíceis e a minha Tia Nelma Carneiro que tenho imensa admiração, pois sempre acreditou no meu potencial profissional;

A todos os professores que contribuíram para minha formação e aos da Pós-Graduação em Ciência do Solo (UFPB);

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho científico.

***Agradeço***

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO GERAL .....	xv
GENERAL ABSTRACT .....	xvii
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1. Neossolos Regolíticos.....	3
2.2. Dinâmica do fósforo no solo .....	4
2.2.1. Métodos de determinação de fósforo com diferentes extratores.....	7
2.3 Adsorção e dessorção de P no solo.....	8
2.4 Óxidos de Fe e de Al.....	11
2.5 Cargas dependentes de pH dos óxidos de Fe e de Al.....	12
2.6 O transporte de soluto em colunas de solo .....	13
2.7 Modelos computacionais para o movimento de solutos no solo .....	15
REFERÊNCIAS .....	18
 CAPÍTULO I - LIXIVIAÇÃO DE FÓSFORO EM NEOSSOLO REGOLÍTICO EM ÁREAS DE AGRICULTURA FAMILIAR DE REGIÃO SEMIÁRIDA .....	 29
RESUMO .....	29
ABSTRACT .....	30
1. INTRODUÇÃO .....	31
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
2.1. Local do experimento e caracterização .....	32
2.1.1. Análise Mineralógica: Difractometria de Raios-X (DRX).....	38
2.2. Ensaio de deslocamento miscível de fósforo.....	41
2.3. Análise estatística .....	43
2.4. Elaboração de equações dos diferentes extratores de P usados para obter perda de P no solo.....	45
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
3.1. Teores de P extraído por diferentes extratores ( $P_{res}$ ; $P_{mehlich-1}$ ; $P_{H_2O}$ ) .....	46
3.2. Estimativa da lixiviação de P no solo através de equações lineares obtidas por diferentes extratores de P .....	47
3.3. Efeitos da utilização do esterco bovino a longo prazo nas propriedades físicas de um Neossolo Regolítico Eutrófico.....	49



3.4. Propriedades químicas na disponibilidade de P .....	51
3.5. Efeitos da utilização de esterco bovino no deslocamento vertical de P em um Neossolo Regolítico Eutrófico .....	53
4. CONCLUSÕES .....	59
REFERÊNCIAS .....	60

## **CAPÍTULO II - DINÂMICA DO TRANSPORTE DE FÓSFORO EM NEOSSOLO REGULÍTICO EUTRÓFICO .....**

RESUMO .....	69
ABSTRACT .....	70
1. INTRODUÇÃO .....	71
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	73
2.1. Local do experimento.....	73
2.2. Descrição da coleta e preparo das amostras de solo.....	74
2.2.1. Caracterização física do solo .....	74
2.2.2. Caracterização química do solo .....	75
2.3. Transporte de fósforo do solo em colunas.....	77
2.3.1. Preenchimento das colunas com solo.....	78
2.3.2. Caracterização hidrodispersiva do solo em colunas, utilizando KBr .....	78
2.4. Modelagem da dinâmica de solutos no solo .....	79
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	80
3.1. Caracterização hidrodispersiva de amostras de Neossolos Regolíticos acondicionadas em colunas, utilizando o brometo de potássio.....	80
3.2. Ensaio de transporte do pulso de fósforo .....	84
4. CONCLUSÕES .....	91
REFERÊNCIAS .....	92

## **CAPÍTULO III - CINÉTICA DE SORÇÃO DO P EM NEOSSOLO REGULÍTICO EUTRÓFICO EM ÁREAS DE AGRICULTURA FAMILIAR .....**

RESUMO .....	97
ABSTRACT .....	98
1. INTRODUÇÃO .....	99
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	100
2.1. Descrição da área de estudo .....	100
2.2. Descrição da coleta, preparo e seleção das amostras de solo.....	100
2.2.1. Caracterização física do solo .....	101
2.2.2. Caracterização química do solo .....	101

2.3.	Ensaio de sorção.....	102
2.3.1.	Cinética de adsorção e dessorção (Coluna) .....	102
2.3.2.	Cinética de dessorção com uso de P fitas de ferro.....	102
2.3.3.	Determinação dos parâmetros de sorção .....	104
2.4.	Análise mineralógica .....	105
2.4.1.	Difratometria de Raios - X (DRX) e fluorescência de Raios-X (FRX) .....	105
2.4.2.	Parâmetros cristalográficos de óxidos de Fe na fração argila.....	106
2.5.	Análise estatística .....	106
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	107
3.1.	Cinética de sorção em colunas de solo.....	107
3.1.1.	Sorção acumulada de P em função do tempo com teores variados de Fe e de Al, áreas adubadas e não adubadas de Esperança .....	107
3.1.2.	Sorção de fósforo acumulada em função do tempo, com teores semelhantes de Fe e Al, adubadas e não adubadas de Remígio.....	112
3.1.3.	Capacidade máxima de adsorção de P (Qmax) .....	115
3.1.4.	Relações entre os parâmetros de adsorção e dessorção de P em áreas adubadas e não adubadas .....	117
3.1.5.	Cinética de dessorção de fósforo utilizando papel impregnado com ferro (fitas-Fe) nas áreas de Esperança e Remígio .....	118
3.2.	Comparação dos métodos de dessorção de P .....	121
3.3.	Óxidos amorfos e cristalinos e os parâmetros de dessorção para amostras de Neossolo Regolítico e com teores variados e semelhantes de Fe e de Al.....	122
3.4.	Efeito da mineralogia na adsorção de Fósforo .....	125
3.4.1.	Mineralogia da fração argila das amostras de solo do município de Esperança e Remígio – PB .....	126
3.4.2.	Relação dos parâmetros cristalográficos de óxidos de ferro da fração argila com os parâmetros cinéticos de P, encontrado no município de Remígio .....	127
3.4.3.	Mineralogia da fração areia e silte.....	129
3.5.	Influência dos parâmetros cinéticos e químicos no deslocamento miscível de P. ....	131
4.	CONCLUSÕES .....	136
	REFERÊNCIAS .....	137
	APÊNDICES.....	145

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I

- Figura 1:** A1 e A2 - áreas adubadas nos últimos cinco anos; B1 e B2 – áreas não adubadas... 32
- Figura 2:** Temperatura média e precipitação acumulada do município de Esperança PB, Brasil, janeiro a abril de 2016. Dados obtidos em <http://www.inmet.gov.br>..... 33
- Figura 3:** Produtividade da colheita de erva-doce, feijoeiro comum e milho em solo adubado nos últimos 5 anos consecutivos (A), não adubado no ano anterior à coleta de solo (B).38
- Figura 4:** Difractometria de Raios - X da fração areia de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada); Fd: feldspato; Qz: quartzo; Fd (K): feldspato potássico e plagioclásio. .... 39
- Figura 5:** Difractometria de Raios - X da fração Silte de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada); Qz: quartzo; Fd (K): Feldspato potássico; Pl : Plagioclásio..... 40
- Figura 6:** Difractometria de Raios - X da fração argila de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada); Es: Esmeclita; Il: Ilita; Ct: Caulinita; Qz: quartzo..... 40
- Figura 7:** Preparo das colunas antes de preencher com o solo ..... 41
- Figura 8:** Preenchimento da coluna com o solo ..... 42
- Figura 9** - Ensaio do deslocamento miscível de fósforo. A - Solução salina de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{KCl}$  0,001M; B - coluna acrílica preenchida com solo; C - bomba peristáltica IPC Ismatec; D - coletor de fração..... 42
- Figura 10:** a, b: Lixiviação de fósforo ( $n = 2$ ) em um Neossolo Regolítico eutrófico em áreas adubadas (a) A1 (♦) e A2 (o) e (b) B1 (♦) B2 (□) - áreas não adubadas. NVP – número de volumes de poros..... 54
- Figura 11:** PCA das propriedades físicas e químicas do solo para as quatro áreas estudadas. A1 e A2 – áreas adubadas;– B1 e B2 áreas não adubadas; Fe(ox)-Ferro extraído com oxalato de amônio; Al(ox)-Alumínio extraído com oxalato de amônio; Fe(dit)-Ferro extraído com ditionito-citrato e bicarbonato; Al(dit)-Alumínio extraído com ditionito-citrato e bicarbonato;  $\text{Al}^{3+}$ -Alumínio Trocável; Clay-Argila; Silt-Silte; VCS: Areia muito fina; bulk density-Densidade do solo; soil pH-pH do solo (1:2,5); P mehlich-1, P water e P resin (fósforo extraído com mehlich-1, água e resina) e Ploss-Perdas de fósforo. Os pontos representam amostras de cada parcela pelos locais estudados. .... 56

## CAPÍTULO II

- Figura 1:** Curvas de eluição do KBr ajustadas ao modelo CDE em colunas de solos saturadas com teores variados de Fe e Al. Amostras adubadas das áreas do município de Esperança-PB, com teores de Fe e Al variados (1. EA, 2. EA e 4. EA) e amostras não adubadas (3. EN e 5. EN)..... 81
- Figura 2:** Curvas de eluição do KBr ajustadas ao modelo CDE em colunas de solos saturadas com teores semelhantes de Fe e Al. Amostras adubadas das áreas do município de Remígio-PB, com teores semelhantes de Fe e Al (1. RA, 3. RA) e amostras não adubadas (2. RN, 4. RN). ..... 82
- Figura 3:** Curva de eluição de Pulso de P por deslocamento miscível com solução salina, em colunas de 10 cm de comprimento, com teores de Fe e Al variados nas amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em um Neossolo Regolítico, com teores de P numa faixa, muito alta. Alta e baixa. EA: Neossolo Regolítico adubada; EN: Neossolo Regolítico não adubada; (—) Dados ajustados; (o) Dados observados... 86
- Figura 4:** Curva de eluição de Pulso de P por deslocamento miscível com solução salina, em colunas de 10 cm de comprimento, com teores de Fe e Al semelhantes nas amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em um Neossolo Regolítico, com teores de P numa faixa muito baixa. RA: Neossolo Regolítico adubado; RN: Neossolo Regolítico não adubado; Dados ajustados; (o) Dados observados..... 87

## CAPÍTULO III

- Figura 1:** Cinética de adsorção e dessorção de fósforo em Neossolos Regolíticos - 1. (EA); 2. (EA); 4. (EA) Neossolo Regolítico Esperança Adubada; Neossolo Regolítico Esperança Não adubada; 3. (EN); 5. (EN), com teores variados de Fe e Al, na profundidades de solo 10 cm.  $n = 2$ . Aa: Concentração máxima de adsorção de P; Ka: Taxa de adsorção de P; Kd: Taxa de dessorção de P e  $t_{1/2}$ : Tempo de meia vida. .. 109
- Figura 2:** Cinética de adsorção e dessorção de fósforo em Neossolo Regolítico - 1. (RA), 3. (RA) : Neossolo Regolítico Remígio Adubada; 2. (RN), 4. (RN): Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada, na profundidade de 10 cm.  $n = 2$ . Aa: Concentração máxima de adsorção de P; Ka: Taxa de adsorção de P ( $h^{-1}$ ); Kd: Taxa de dessorção de P ( $h^{-1}$ ) e  $t_{1/2}$ : Tempo de meia vida (h)..... 113
- Figura 3:** Cinética de dessorção em solo arenoso adubados e não adubado na profundidade de 0 – 10 cm,  $n = 2$ . (EA) Neossolo Regolítico Esperança Adubada e (EN) Neossolo Regolítico Esperança não adubada com esterco bovino, com teores variados de Fe e Al. Qini: P inicial adsorvido; Kd: taxa de dessorção;  $R^2$ : coeficiente de derminação. .... 119

<b>Figura 4:</b> Cinética de dessorção em solo arenoso adubados e não adubado; (RA) Neossolo Regolítico Remígio Adubada; (RN) Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada, com esterco bovino, com teores semelhantes de Fe e Al, lixiviado com solução salina, utilizando fitas-Fe em profundidades de solo 10 cm, média de duas repetições.....	120
<b>Figura 5:</b> Difractometria de Raios-X da fração argila de um Neossolo Regolítico Eutrófico da área de Esperança-PB. ....	126
<b>Figura 6:</b> Difractometria de Raios-X da fração argila de um Neossolo Regolítico Eutrófico da área de Remígio-PB. ....	127
<b>Figura 7:</b> Difractometria de Raios - X da fração areia de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada) e RN (Neossolo Regolítico Remígio não adubada). ....	130
<b>Figura 8:</b> Difractometria da fração silte de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada) e RN (Neossolo Regolítico Remígio não adubada) Qz: quartzo; Fd (K): feldspato potássico; Pl: plagioclásio.....	131
<b>Figura 9:</b> Análise de componente principal do fósforo lixiviado em função dos parâmetros cinéticos e químicos. Qmax: Capacidade máxima de adsorção; Feox e Alox: forma amorfa de ferro e alumínio; Fed e Ald: forma cristalina de ferro e de alumínio; Alt e Fet: alumínio e ferro total; Aa: Concentração máxima de adsorção; Kl: constante de langmuir; Ka: taxa de adsorção; Kd: taxa de dessorção; PL: fósforo lixiviado; PRTI: Resina de troca aiônica; PM1: Fósforo Mehlich-1; P <sub>H2O</sub> . ....	133

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

- Tabela 1:** Coordenadas geográficas das áreas de agricultura familiar de Neossolo Regolítico eutrófico adubadas (A1 e A2) e não adubadas (B1 e B2) com esterco bovino no município de Esperança - PB ..... 33
- Tabela 2:** Preparo e uso do solo, adubação, controle de plantas invasoras e pragas, antes e após os últimos 5 anos do início do experimento ..... 34
- Tabela 3:** Propriedades físicas (n = 2) do Neossolo Regolítico eutrófico, na profundidade de 0 - 10 cm em amostras adubadas e não adubadas, sob agricultura familiar, no município de Esperança-PB ..... 36
- Tabela 4 -** Caracterização química (n = 2) e classificação dos teores dos elementos de um Neossolo Regolítico eutrófico (CAVALCANTI et al., 2008) e Pres (TEDESCO et al., 2004), na profundidade de 0 - 10 cm em amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em áreas de agricultura familiar localizado em Esperança-PB ..... 37
- Tabela 5:** Caracterização química do esterco bovino curtido (n = 2) ..... 38
- Tabela 6:** Teores de P extraído com Mehlich-1 (P<sub>ext</sub>), com resina de troca aniônica (Pres) e extraível com água (P<sub>H2O</sub>) (n = 2) de um Neossolo Regolítico, na profundidade de 0 - 10 cm do município de Esperança - PB ..... 47
- Tabela 7:** Equações lineares para estimar a perda de P por lixiviação com uma solução salina KCl + CaCl<sub>2</sub> 0,001 M, em Neossolo Regolítico, na profundidade de 0 - 10 cm, correlacionada com o P extraído por mehlich – 1, H<sub>2</sub>O e resina de troca aniônica (N = 1600)\* ..... 48
- Tabela 8:** Propriedades físicas (n = 2) de um Neossolo Regolítico Eutrófico das áreas adubadas e não adubadas. Os valores exibidos são dados com médias ± Desvio Padrão (N = 1600)\* ..... 50
- Tabela 9:** Propriedades químicas (N = 2) do Neossolo Regolítico eutrófico. Os valores exibidos são dados com médias ± Desvio Padrão (N = 1600)\* ..... 52

### CAPÍTULO II

- Tabela 1:** Caracterização de um Neossolo Regolítico eutrófico em duas amostras adubadas com esterco bovino e não adubadas, na profundidade de 10 cm, localizado nos municípios de Esperança (com teores variados de Fe e de Al) e Remígio (com teores semelhantes de Fe e de Al) em áreas de agricultura familiar ..... 75
- Tabela 2:** Caracterização química e classificação dos teores dos elementos de Neossolos Regolíticos Eutróficos (CAVALCANTI et al., 2008) e fósforo em resina (Pres) (TEDESCO et al., 2004), da profundidade de 0 – 10 cm, em amostras adubadas e não

adubadas com esterco bovino em áreas de agricultura familiar localizado em Esperança – PB. Presença de teores variados de Fe e de Al .....	76
<b>Tabela 3:</b> Caracterização química e classificação dos teores dos elementos de Neossolos Regolíticos Eutróficos (CAVALCANTI et al., 2008) e fósforo em resina (Pres) (TEDESCO et al., 2004), da profundidade de 0 - 10 cm, em amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em áreas de agricultura familiar localizado em Remígio – PB. Presença de teores variados de Fe e de Al.....	77
<b>Tabela 4:</b> Caracterização física de amostras de Neossolos Regolíticos, com teores de Fe e Al variados, acondicionadas em colunas de lixiviação para o Ensaio de Deslocamento Miscível do KBr.....	80
<b>Tabela 5:</b> Caracterização física de amostras de Neossolos Regolíticos, com teores de Fe e Al semelhantes, acondicionadas em colunas de lixiviação para o Ensaio de Deslocamento Miscível do KBr.....	80
<b>Tabela 6:</b> Valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas amostras de Neossolos Regolíticos com teores variados de Fe e Al na camada de 0-10 cm.....	82
<b>Tabela 7:</b> Valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas amostras de Neossolos Regolíticos com teores semelhantes de Fe e Al na camada de 0-10 cm.....	83
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE sem equilíbrio a dois sítios de sorção partir dos ensaios de lixiviação de fósforo no solo com teores variados de Fe e Al, na vazão de $2,90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .....	88
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE sem equilíbrio a dois sítios de sorção à partir dos ensaios de lixiviação de fósforo em Neossolos Regolíticos, com teores de Fe e Al semelhantes, na vazão de $2,90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .....	88

### CAPÍTULO III

<b>Tabela 1:</b> Valores da Capacidade máxima de adsorção de P, em amostras de Neossolo Regolítico na profundidade de 0 – 10 cm, com teores variados e semelhantes de Fe e Al.....	115
<b>Tabela 2:</b> Formas amorfas e cristalinas de amostra de Neossolos Regolíticos Eutróficos, em áreas com teores variados de Fe e Al, determinados, na profundidade de 0-10 cm, localizado no município de Esperança-PB .....	123
<b>Tabela 3:</b> Formas amorfas e cristalinas de amostras de Neossolos Regolíticos Eutróficos em áreas com teores semelhantes de Fe e Al, determinados na profundidade de 0-10 cm, localizado no município de Remígio-PB.....	123

<b>Tabela 4:</b> Teores de Fe e Al extraídos de Neossolos Regolíticos, na profundidade de 0-10 cm, com o uso de Ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio (AO), Esperança-PB .....	124
<b>Tabela 5:</b> Teores de Fe e Al extraídos de Neossolos Regolíticos, na profundidade de 0-10 cm, com o uso de Ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio (AO), - Remígio-PB.....	125
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros cristalográficos de óxidos de ferro da fração argila dos Neossolos Regolíticos, das áreas adubadas e não adubadas, do município de Remígio - PB ..	128
<b>Tabela 7:</b> Matriz de correlação dos parâmetros cinéticos e químicos no deslocamento miscível de P.....	132



## RESUMO GERAL

As áreas de agricultura familiar dos municípios de Esperança e Remígio, localizados no Agreste paraibano apresentam como solo predominante o Neossolo Regolítico, com baixa disponibilidade de P e N, limitando a produtividade das culturas. Para atenuar essas deficiências de nutrientes, os fertilizantes orgânicos, especialmente o esterco bovino, são amplamente utilizados pelos agricultores. No entanto, as doses de esterco são aplicadas empiricamente, muitas vezes além do necessário. Em virtude da aplicação excessiva do esterco o P é acumulado na camada superficial e liberado por transporte vertical, ocasionando a eutrofização que gera prejuízo econômico e ambiental. Diante do exposto torna-se necessário estudar o transporte vertical de P nos Neossolos Regolíticos. Em função dos teores de óxidos de ferro (Fe) e de alumínio (Al) que podem adsorver o P, mesmo presente em pequenas quantidades influenciam diretamente a disponibilidade deste nutriente no solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos óxidos de Fe e de Al na sorção e no deslocamento miscível do fósforo em áreas adubadas e não adubadas com esterco bovino e relacioná-las a mineralogia e aos fatores físico-químicos de um Neossolo Regolítico eutrófico da região do Agreste-PB. Foram selecionadas nove propriedades de agricultores familiares. Em seguida realizou-se uma amostragem aleatória sistemática simples com a fixação de dez pontos amostrais para cada área, retirando amostras de solo deformadas na profundidade de 0 - 10 cm, totalizando 90 amostras. Após a coleta, foram realizadas nas amostras de solo a caracterização físico-química e mineralógica (DRX e FRX). Em todas as amostras de solo foi determinado os parâmetros de sorção de P. Para alcançar os objetivos propostos foram instalados dois experimentos: No experimento I - Deslocamento miscível de P nativo do solo – Foi avaliado o potencial de perdas de P em colunas de solo, das áreas adubadas e não adubadas com esterco bovino, e a influência dos teores de óxidos de Fe e Al amorfos e cristalinos na lixiviação do P. No experimento II – Amostras de solo das nove áreas selecionadas foram acondicionadas em colunas e foi realizada a caracterização hidrodispersiva do solo, utilizando-se o KBr. O deslocamento miscível de P, nativo mais o P inorgânico (pulso de P), foi avaliado no transporte vertical de P nas amostras de solo das nove áreas selecionadas, cujo ajuste numérico foi realizado através do software Stanmod. Após o deslocamento miscível do P os solos das colunas foram utilizados para determinação da dessorção do P, por meio de extrações sucessivas do P adsorvido com o uso de fitas de ferro. Os dados oriundos do experimento II foram submetidos a modelos

cinéticos de adsorção e dessorção de P de pseudo-equação de primeira ordem. Com os resultados das análises físicas, químicas e mineralógicas do solo, e dos experimentos I e II, foi possível organizar três capítulos: Capítulo I – “Lixiviação de P em Neossolos Regolíticos em áreas de agricultura familiar de região Semiárida”: Em todos as áreas observou-se que a maior parte do P foi removido até 20 volume de poros, o que equivale mensalmente à 40 mm de lâmina d’água. A utilização de altas doses do esterco por anos consecutivos, proporcionou uma perda elevada de fósforo no solo ( $> 6,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Capítulo II – “Dinâmica de transporte de P em Neossolo Regolítico eutrófico”. Os dados da caracterização hidrodispersiva com o brometo de potássio (KBr) confirmou o não equilíbrio químico deste com o solo, representando um bom traçador. Houve uma menor lixiviação de P nas colunas com teores semelhantes de Fe e de Al, estando relacionado com o aumento da capacidade de adsorção de P diferentemente das amostras de solo com teores variados de Fe e de Al, que apresentaram um deslocamento de P maior. Capítulo III – “Cinética de sorção do P em Neossolo Regolítico Eutrófico em áreas de agricultura familiar”. A maior taxa de adsorção de P ocorreu nas amostras de solo com teores variados de Fe e de Al, referente ao município de Esperança. Enquanto o comportamento das curvas de dessorção de fosfato, foram idênticas para todas as áreas, independente da adubação com esterco, pois, o fosfato dessorvido diminuiu exponencialmente. As áreas de Esperança, independente de terem sido adubadas ou não apresentaram uma maior taxa de adsorção do fósforo pelos óxidos de Fe e de Al e uma diminuição da lixiviação de P. Nas áreas de Remígio adubadas e não adubadas, com teores de Fe e Al semelhantes, a cinética de adsorção e dessorção do fosfato foi semelhante as de Esperança. As áreas de Remígio apresentaram a taxa de dessorção maior do que a taxa de adsorção e um aumento na lixiviação de P, indicando que essa adsorção foi influenciada pela presença da goethita (Gt) na fração argila, pelas baixas doses de P via adubação orgânica e devido também o próprio solo apresentar teores iniciais de P muito baixo, quando comparado com as áreas de Esperança. Nesse estudo, fica evidente que a lixiviação de P em um solo arenoso, é um risco ambiental, devido a mineralogia do solo apresentar cargas predominantemente negativas.

**Palavras-chaves:** lixiviação de P; cinética de sorção e mineralogia do RR.

## GENERAL ABSTRACT

The family farming areas of the municipalities of Esperança and Remigio, located in the Paraíba State Agreste, present as predominant soil the Regosol, with low availability of P and N, limiting crop productivity. To alleviate these nutrient deficiencies, organic fertilizers, especially cattle manure, are widely used by farmers. However, manure rates are applied empirically, often beyond necessary. Due to the excessive application of manure P is accumulated in the surface layer and released by vertical transport, causing eutrophication that generates economic and environmental damage. Given the above, it is necessary to study the vertical transport of P in the Regosols. Due to the levels of iron (Fe) and aluminum (Al) oxides that can adsorb P, even in small amounts, directly influence the availability of this nutrient in the soil. The objective of this work was to evaluate the influence of Fe and Al oxides on sorption and miscible phosphorus displacement in areas fertilized and not fertilized with bovine manure and to relate them to the mineralogy and physicochemical factors of a eutrophic Regosol of Paraíba State Agreste region. Nine properties of family farmers were selected. Then a simple systematic random sampling was performed with the fixation of ten sampling points for each area, taking deformed soil samples at a depth of 0 - 10 cm, totaling 90 samples. After collection, the soil samples were physicochemical and mineralogical characterization (XRD and FRX). In all soil samples, were determined the sorption parameters of P. To achieve the proposed objectives two experiments were installed: In experiment I - P soil miscible displacement - The potential for P losses in columns of P was evaluated in fertilized and non-fertilized areas with bovine manure, and the influence of the amorphous and crystalline Fe and Al oxides contents on P. In experiment II - Soil samples from the nine selected areas were packed in columns and hydrodispersive soil characterization was performed using KBr. The miscible P displacement, native plus the inorganic P (P pulse), was evaluated in the vertical transport of P in the soil samples of the nine selected areas, whose numerical adjustment was performed using the Stanmod software. After the miscible displacement of P the column soils were used to determine P desorption by successive extraction of P adsorbed with the use of iron strips. The data from experiment II were submitted to first order pseudo-equation k-adsorption and desorption kinetic models. With the results of soil physical, chemical and mineralogical analyzes, and of experiments I and II, it was possible to organize three chapters: Chapter I - "Leaching of

P in Regosols in Family Farming Areas of the Semiarid Region”: In all areas it was observed that most of the P was removed up to 20 pore volume, which is equivalent to 40 mm of water monthly precipitation. High rates of manure for consecutive years resulted in a high loss of soil phosphorus ( $> 6.0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Chapter II - “P transport dynamics in Eutrophic Regosol”. The hydrodispersive characterization data with potassium bromide (KBr) confirmed its chemical non-equilibrium with the soil, representing a good tracer. There was a lower P leaching in columns with similar Fe and Al contents, being related to the increase of P adsorption capacity unlike the soil samples with varied Fe and Al contents, which presented a higher P displacement. Chapter III - "P sorption kinetics in Eutrophic Regosol in family farming areas". The highest P adsorption rate occurred in soil samples with varying Fe and Al contents, referring to the municipality of Esperança. While the behavior of phosphate desorption curves were identical for all areas, regardless of manure fertilization, desorbed phosphate decreased exponentially. The areas of Esperança, regardless of whether they were fertilized or not, showed a higher rate of phosphorus adsorption by Fe and Al oxides and a decrease in P. leaching. In the fertilized and non-fertilized areas in Remigio with similar Fe and Al contents, the kinetics of phosphate adsorption and desorption were similar to those of Esperança. Remigio areas showed higher desorption rate than adsorption rate and an increase in P leaching, indicating that this adsorption was influenced by the presence of goethite (Gt) in the clay fraction, by the low rates of P via organic fertilization and also because the soil itself has very low initial P levels when compared to the areas of Esperança. In this study, it is evident that the P leaching in a sandy soil is an environmental risk, because the soil mineralogy presents predominantly negative charges.

**Keywords:** P leaching; sorption kinetics and RR mineralogy.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O fósforo (P) é um dos macronutrientes que apresenta uma influência crucial sobre as propriedades do ecossistema. Entretanto é o que, com mais frequência, tem limitado a produção agrícola, afetando o desenvolvimento das plantas. Os teores de P nos solos brasileiros são baixos, limitando a produção agrícola e tornando-se necessária a fertilização orgânica e, ou inorgânica, para o suprimento da demanda do vegetal (ARAÚJO & SANTOS JÚNIOR, 2009).

Nas áreas de agricultura familiar da região semiárida e do Agreste paraibano, localizados nos municípios de Esperança e de Remígio predominam o uso de esterco bovino como fonte de nutrientes para a produtividade de milho, feijão, batata inglesa e erva doce, em solos classificados como Neossolos Regolíticos. As doses de esterco bovino são aplicados em torno de 12 à 20 t h<sup>-1</sup>, geralmente aplicadas em função da disponibilidade desse insumo, uma vez que grande parte dos agricultores trabalham com à agropecuária (MENEZES & SALCEDO, 2007; GALVÃO et al., 2009), no entanto esses estudos não relacionam as perdas de P com a mineralogia do solo.

A aplicação excessiva do esterco gera a acumulação do P na camada superficial e a sua liberação por transporte vertical, ocasionando a eutrofização, prejuízo econômico e ambiental para o agricultor. Diante do exposto torna-se necessário estudar o transporte vertical de P nos Neossolos Regolíticos, em função dos teores de óxidos de ferro (Fe) e de alumínio (Al) que podem adsorver o P, mesmo presente em pequenas quantidades influenciam diretamente a disponibilidade deste nutriente no solo.

Estudos sobre o deslocamento vertical de transporte de P em solos da região do Agreste paraibano são raros, por serem solos pouco intemperizados e com baixos teores de óxidos de Fe e de Al. No entanto, a aplicação excessiva de esterco bovino podem ocasionar o acúmulo de P na camada superficial e, conseqüentemente o seu transporte vertical e perdas por lixiviação, ocasionando, um prejuízo ambiental e econômico para o agricultor.

Alguns trabalhos desenvolvidos na região do Agreste paraibano em Neossolos, concluíram que as aplicações continuadas de altas doses de esterco resultam na acumulação de P na camada superficial desses solos, promovendo a sua lixiviação, (GALVÃO et al., 2008; AZEVEDO et al., 2018), além dos teores de óxidos de Fe e Al, mesmo em pequenas quantidades, esses autores viram à influencia deles na adsorção de P, na camada de 0-10 cm de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Portanto na presente

pesquisa, acredita - se que a adsorção de P ocorreu devido a presença dos óxidos de Fe e Al, mesmo em pequenas quantidades nos colóides do solo, foram capaz de reter o P, além da sorção e das perdas de P estarem relacionadas também com a mineralogia do solo, estudo raro desenvolvido nessas áreas de agricultura familiar.

Assim, a presente pesquisa objetivou avaliar a influência dos teores de Fe e Al no transporte vertical de P, em colunas de solo em condições controladas, com a finalidade de investigar as seguintes hipóteses: a) O fósforo é transportado verticalmente em solos arenosos, adubados com esterco, devido aos baixos teores de óxidos de Fe e Al desses solos que influenciam na capacidade de retenção do P; b) Além das variações dos teores de Fe e de Al, o aumento do grau de saturação do solo com o P proveniente das doses de esterco resultará no aumento do transporte de P, devido à diminuição dos sítios de adsorção.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Neossolos Regolíticos**

De modo geral, os Neossolos Regolíticos são solos poucos desenvolvidos, arenosos, medianamente profundos ou profundos, que são diferenciados das areias quartzosas eutróficas, por apresentarem bastantes materiais primários de fácil intemperização principalmente feldspato potássico nas frações areia (grossa + fina) e, ou cascalho, formados a partir de material proveniente de granitos e gnaisses, com predominância de grãos de quartzos, com contato lítico a uma profundidade maior que 50 cm e horizonte A sobrejacente a horizonte C ou Cr, admitindo horizonte Bi com menos de 10 cm de espessura (EMBRAPA, 2018).

No Agreste paraibano, os Neossolos Regolíticos são solos predominantes, mesmo classificados em seu terceiro nível categórico como eutróficos, apresentam baixa capacidade de adsorção de nutrientes, baixos teores de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, sendo necessário o uso da adubação orgânica nesses solos, mesmo assim, este solo é intensamente utilizado na agricultura, principalmente em áreas de agricultura familiar, seja por suas características físicas favoráveis, seja por sua grande difusão geográfica (ALMEIDA et al., 2015; GENEROSO et al., 2017).

De acordo com o levantamento exploratório de solos do estado da Paraíba, esses solos mesmo apresentando uma boa reserva de minerais capazes de liberar elementos úteis as plantas, os teores de fósforo assimilável (P extraível com Mehlich-1) nesses solos apresentam-se em níveis baixos, variando entre 03 e 01 ppm, em casos, muito próximo à rocha ou em horizonte com mais matéria orgânica, pode apresentar valores de fósforo com até 16 ppm (BRASIL, 1972).

Na Paraíba esses solos são cultivados principalmente com agave e algodão arbóreo geralmente consorciados com milho e feijão são solos muito susceptíveis à erosão, principalmente quando revolvidos e frequentemente necessitam de adubações com nitrogênio e fósforo. A textura arenosa propicia uma lixiviação intensa (CAVALCANTE et al., 2005).

A adubação orgânica nos Neossolos Regolíticos em áreas de agricultura familiar são mais eficientes do que o uso da adubação mineral, a qual reduz as perdas de nutrientes por volatilização, como o N, e lixiviação, N e P, aumentando os teores dos nutrientes na

solução do solo e favorecendo a absorção pelas culturas (COOPER et al., 2018). Contudo, aplicação em longo prazo de fósforo (P) com fertilizante inorgânico ou orgânico em solos, pode aumentar o potencial de perda de P para água subterrânea por lixiviação, ocasionando riscos ambientais (KANG et al., 2011; MENEZES-BLACKBURN et al., 2018).

Toor et al. (2015) avaliando a lixiviação de P em solos arenosos perceberam maiores quantidades de perdas de P nos solos muito drenado após aplicação de fertilizantes, indicando que os solos não tinham capacidade suficiente para reter P e qualquer adição de P resultaria em maior lixiviação.

Na região do agreste paraibano onde o esterco bovino é uma das principais fontes de adubação orgânica empregada pelos agricultores que sobrevivem da agropecuária, essa prática tem disponibilizado ao longo dos anos os nutrientes como P, N, Ca, Mg e K para suprir as necessidades das plantas, porém algumas vezes são disponibilizados além da necessidade de cada cultura (GALVÃO et al., 2008).

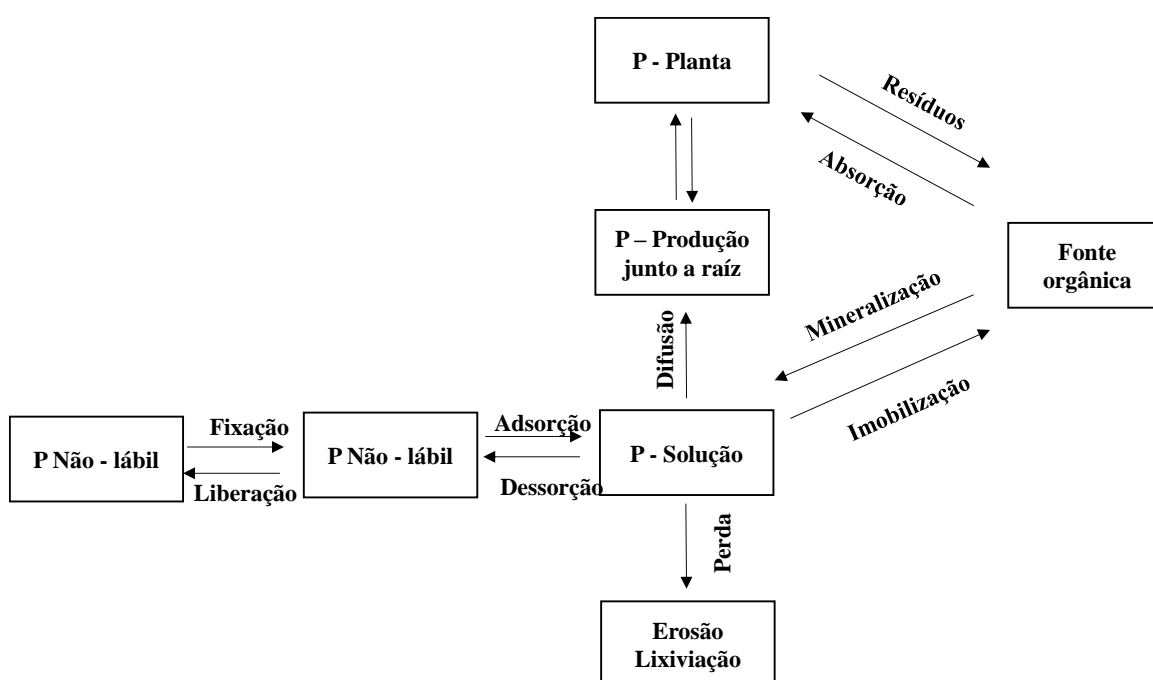
## **2.2. Dinâmica do fósforo no solo**

Dentre os países com reserva de fosfato de rocha, o Brasil ocupa a décima primeira posição no ranking (USGS, 2014), mas o aumento mundial da população estimada para 2050, será em torno de 9,1 bilhões, fator preocupante para os setores agrícolas, uma vez que a escassez de fertilizantes fosfatados limita a produtividade e restringe a vida dos ecossistemas aquáticos (FINK et al., 2016). A reserva de fósforo (P) é quase unicamente da rocha (OBERSTEINER et al., 2013), onde o conteúdo de P total no solo depende da riqueza do material de origem em P, pois grande parte do P se encontra fortemente adsorvida nos compostos de ferro, inferindo que sua dinâmica tem influência da intensidade do intemperismo (GATIBONI et al., 2013) e das características mineralógicas do solo (CAMARGO et al., 2012; BARBIERI et al., 2013).

O fósforo é um nutriente limitante para a produção agrícola nos solos brasileiros, por apresentar frequentemente baixos teores de P, tornando-se necessário a adubação orgânica ou inorgânica (MISSONG et al., 2018). O grau de intemperismo do solo, evidenciado pelas suas características mineralógicas como o tipo de argila, presença de minerais, óxidos de ferro e alumínio possibilita avaliar a reserva total e o grau de disponibilidade de P a longo prazo no solo (RAIJ, 1991).



As plantas absorvem o fósforo da solução do solo, na forma de ânion ortofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) (SILVA, 2011), figura 1. A predominância da atividade dos ânions ortofosfatos variam no solo de acordo com o valor do pH. O pH é um fator determinante na forma química de P na solução e na disponibilidade máxima do P, pois acontece quando o pH está em torno de 6,5. Em pH igual à 7,12 a atividade do ortofosfato de P são iguais, em pH acima de 7,12, há diminuição da presença do ânion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  na solução do solo, predominando a atividade do ânion mais bivalente  $\text{HPO}_4^{2-}$  (OJEKAMI et al., 2011).



**Figura 1:** Formas de fósforo no solo (Adaptado de Novais e Smyth, 1999).

Em geral, os solos brasileiros apresentam baixo teor disponível de P no solo devido às reações de sorção que ocorrem naturalmente em função da interação de íons em solução com a fase sólida do solo (óxidos, hidróxidos, argilominerais, carbonatos e matéria orgânica) (DAMON et al., 2014). A natureza química e a energia de ligação com os colóides do solo, permitem classificá-las em adsorção, fixação e precipitação, as quais juntas formam o complexo de sorção (PINTO, 2012).

A sorção é ocasionada por processos físicos e químicos, além dos processos de mineralização e de imobilização de P, dependendo da relação C/P, pois se a relação C/P for  $< 200$ , indicada uma maior mineralização, menor adsorção e uma maior lixiviação de P, já se o valor de C/P for  $> 200$  resultará numa menor lixiviação e maior adsorção de P

(OLIVEIRA et al., 2008). Dentre os processos físicos destacam-se forças de atração de Van der Waals e forças eletrostáticas de complexos de esfera externa (troca de ânions, referindo-se a adsorção não específica), no qual desempenham papéis fundamentais na adsorção de P, como os minerais presente na fração argila do solo (TOKURA et al., 2014).

A ocorrência de minerais óxidos de Fe e Al na fração argila em solos ácidos ou de Ca em solos neutros a alcalinos, tem elevado o poder de adsorção do ânion, que tende a formar ligações mono ou bi dentados com as oxihidrilas da superfície desses minerais (SPAIN et al., 2018).

Os óxidos de Fe e de Al são considerados os constituintes da fração argila mais ativos na adsorção de P, e dentre dos óxidos, a goethita é considerada o principal componente responsável por este fenômeno no solo devido sua maior área superficial, apresentando uma média geral de superfície específica (SE) de  $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (CORREA et al., 2008; BORTOLUZZI et al., 2015).

A adsorção do íon fosfato ocorre quando o mesmo é fixado pelo componente do solo (adsorvente). Essa ligação pode ocorrer com a presença de molécula de água interpondo o íon fosfato com o componente do solo, tornando-a pouco estável. Mas, com a desidratação desta ligação em função de sua maior força de atração, o íon fosfato liga-se diretamente ao componente do solo/adsorvente (hidroxilas) tornando-a covalente com uma ou mais ligações (MEURER, 2010).

Em solos mais ácidos, o P já nas primeiras horas depois de aplicado tende a precipitar-se com ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn), ou ainda, ser adsorvido pela superfície das argilas e dos óxidos de Fe e Al formando compostos de menor solubilidade, consequência da mineralogia e pH desses solos (NOVAIS et al., 2007).

A dessorção e o aumento da saturação de P no solo, pode ocorrer através da aplicação contínua de adubações orgânicos e inorgânicos nos solos agrícolas, os quais, não são imediatamente absorvidos ou retidos pelas plantas mas, que podem se acumular nos solos ocasionando o transporte vertical de P e suas perdas para as águas subterrâneas (BOITT et al., 2018), contribuindo assim para o processo de eutrofização causada pelo aporte excessivo de nutrientes, predominantemente nitrogênio e fósforo, provenientes de regiões agrícolas (PANTANO et al., 2016).

De acordo com Novais e Smyth (1999), quando aumenta o P em solução pela aplicação de fontes minerais ou orgânicas, ocorre um desequilíbrio entre o P-solução e o P-fase sólida, ocorrendo o aumento da adsorção e reduzindo o teor de P na solução do solo.

### 2.2.1 Métodos de determinação de fósforo com diferentes extratores

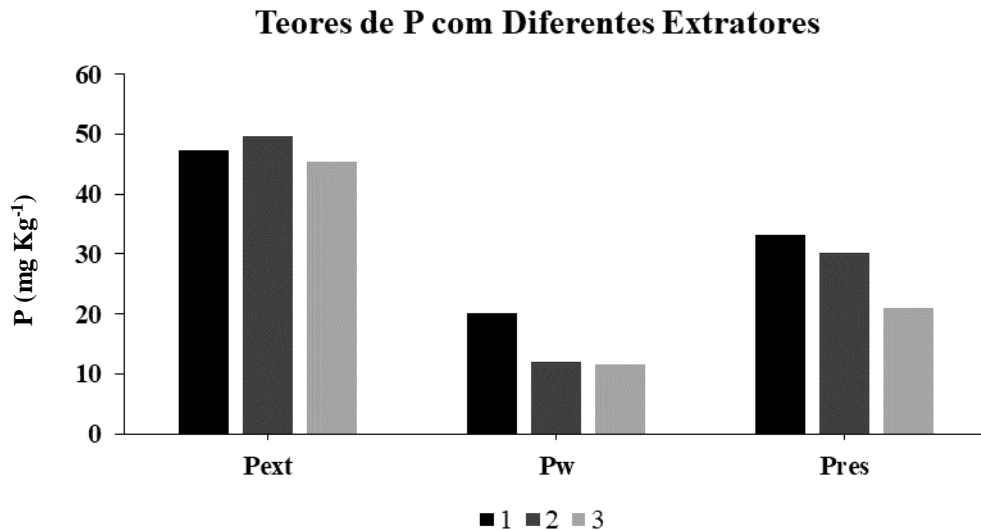
Há vários métodos para avaliar as formas de P no solo, tais como, as extrações de P realizadas por Mehlich-1, resina de troca aniônica, água e fitas de ferro. Esses métodos possibilitam revelar a causa da deficiência deste nutriente e prever a resposta das culturas à adubação fosfatada, além de ser utilizado nos estudos sobre o comportamento do P nos solos (LACERDA et al., 2013).

O extrator Mehlich-1 é constituído por  $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ . O princípio do método consiste na solubilização do elemento fósforo a partir da redução do pH (2,0 e 3,0) associado com o íon  $\text{Cl}^-$  e o  $\text{SO}_4^{2-}$  que restringe a readsorção dos fosfatos recém extraídos (TEIXEIRA et al., 2017). Devido o Mehlich-1 solubilizar P por meio de dissolução ácida, solubilizando em ordem decrescente formas de P-Ca, P-Fe e P-Al, o uso desse extrator em solos argilosos e adubados com fosfato natural tem recebido críticas, devido superestimar os teores disponíveis do íon fosfato nos solos (SANTOS et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2015; SOUZA et al., 2017).

O  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  diferentemente do fósforo extraído por Mehlich-1 que se encontra retido nos argilominerais e nos compostos orgânicos com diferentes graus de energia e maior concentração nos horizontes superficiais, determina o fósforo que está disponível na solução do solo (RODRIGUES, 2013; DAMON et al., 2014). O  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  tem como extrator a água, de baixo custo econômico e que determina os teores de fósforo que está realmente disponível na solução do solo para absorção da planta.

As resinas de troca aniônica são formadas por hidrocarbonetos em cadeia tridimensional contendo grupos químicos com cargas elétricas positivas, e são sintéticos de estrutura porosa e flexível, onde tais cargas atraem íons de forma trocável assim como acontece com os colóides do solo (TOMÉ JÚNIOR et al., 1997). Este processo induz a adsorção de P da solução às cargas positivas da resina aniônica, e consequentemente, remove o P que está adsorvido na superfície das partículas do solo, mas em equilíbrio com a solução.

A determinação de P em Neossolos Regolíticos com diferentes extratores ( $\text{P}_{\text{Mehlich-1}}$ ;  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ ;  $\text{P}_{\text{resina}}$ ) foram realizados nas amostras de solos adubados com esterco bovino, em três áreas de agricultura familiar do Agreste paraibano, verificaram que os teores de P Mehlich-1 foram mais altos do que os demais extratores e superestimou o P disponível nos solos (Figura 2) (CARNEIRO et al., 2018).



**Figura 2:** Pext - P extraído com mehlich-1; Pw – Fósforo extraído por água; Pres – Fósforo extraído por Resina de Troca Aniônica. Fonte: CARNEIRO et al., 2018.

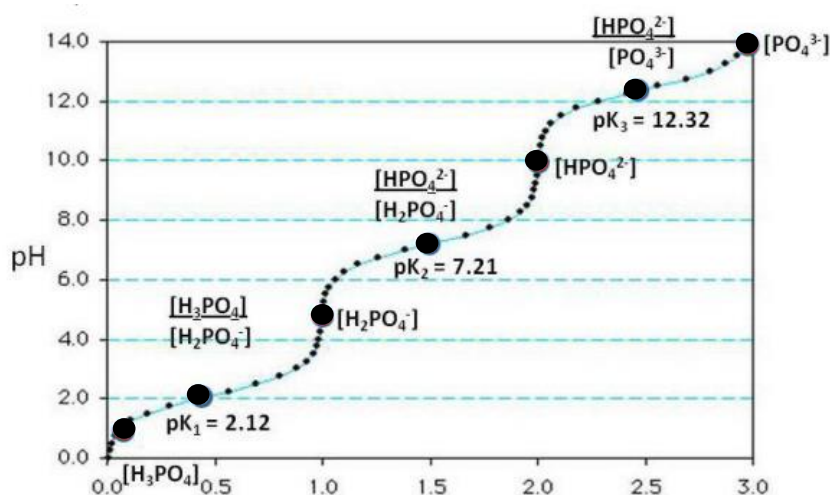
Outro método utilizado é o fósforo extraído com fitas de ferro, método utilizado para determinar a dessorção de fósforo, onde a primeira extração retira o fósforo adsorvido com menor energia e, à medida que o processo avança, as quantidades removidas tornam-se menores devido ao aumento da energia de ligação do fosfato com os colóides (VAN DER ZEE et al., 1987; AZEVEDO et al., 2018). O tempo de extração de P realizado com as fitas de ferro estão diretamente relacionadas ao rendimento que a planta levaria pra absorver o P que estaria retido nos colóides do solo (SANTNER et al., 2015).

### 2.3 Adsorção e dessorção de P no solo

O processo de adsorção inclui uma fase que ocorre rapidamente representando a adsorção não específica e troca de ligantes ou por óxidos e carbonatos, é reversível e o processo necessita de um tempo para atingir o equilíbrio (MISSONG et al., 2018). Por outro lado, a outra fase que envolve precipitação ou polimerização na superfície do mineral, é mais lenta. Dependendo do tipo de fase sólida, vários autores consideram que a parte mais lenta do processo de sorção pode incluir uma fase de difusão para o interior dos óxidos de Fe. Neste caso, o processo de saída do P pode ser considerado parcialmente irreversível (VAN DER ZEE et al., 1987).

O mecanismo de liberação de um íon retido pela fase sólida do solo para a solução é denominado de dessorção. A maior ou menor adsorção de P, é determinado pelo pH do solo. Em baixo pH ( $\text{pH} < 5$ ), as superfícies das partículas do solo são carregadas positivamente, e o aumento da concentração de ânions diminui a adsorção de fosfato e aumenta a dessorção. Obviamente, há um pH mais elevado ( $\text{pH} > 7$ ) e menor ponto de carga zero (PCZ), há predominância de cargas negativas e da atividade do ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$  e em  $\text{pH} < 7$ , a atividade é a do ânion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , pois, o valor do PCZ diminui conforme o aumento da adsorção e redução na dessorção de P (BARROW, 2017), figura 3.

Entretanto, a biodisponibilidade e a movimentação do fósforo no solo ocorre, geralmente, em valores de pH entre 6 e 7 (MCDOWELL, 2004).



**Figura 3:** Efeito do pH na disponibilidade predominante de fósforo (PANOV, 2015).

O estudo de adsorção e dessorção pode ser realizado pelo método “batch”, também conhecido como método do equilíbrio (BARIZON et al., 2006). Esse método consiste na determinação da quantidade sorvida por meio da diferença entre a concentração da solução inicial do soluto ( $C_0$ ) e a concentração da mesma solução após um período de equilíbrio ( $C_e$ ) com o solo (PIGNATELLO, 2000).

O movimento do soluto no estudo de deslocamento miscível, pelo método “batch”, iniciando do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até à saída na base da coluna, pode ser descrito por uma curva de eluição ou “breakthrough curve” (BTC), técnica bastante utilizada para avaliar a mobilidade do fósforo, a partir de materiais de origem orgânica e inorgânica em solos arenosos (AZEVEDO et al., 2018).

A partir do estudo de deslocamento miscível, para avaliar a lixiviação de P, os dados obtidos são ajustados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples, como o de Langmuir, que fornece coeficientes que quantificam a fase sorvida do P, assim como o grau de linearidade desta reação. No entanto, o uso das isotermas de Langmuir para o estudo da adsorção de P é frequente, pois visam caracterizar os solos quanto à capacidade máxima de adsorção de P ( $Q_{max}$ ) e determinar com que energia este P se liga ao solo (ZHANG et al., 2015).

Nos estudos de transporte, sorção e  $Q_{max}$ , a mineralogia do solo é um fator importante, processo complexo, que demanda maior estudo, já que os constituintes da fração argila como a cristalinidade dos óxidos de ferro e alumínio (p. ex., gibbsita (Gb), hematita (Hm) e goethita (Gt) e com nanopartículas de óxidos magnéticos (p. ex., maghemita (Mh) (YOON et al, 2014; BORTOLUZZI et al., 2015), matéria orgânica do solo (EBERHARDT et al., 2008) efeitos da solução do solo como pH, encontram-se diretamente interligados nos processos de adsorção, dessorção, fixação e precipitação de P (SINGH et al., 1983b; CHAVES et al., 2007).

Avaliando o fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco observaram que independentemente dos constituintes mineralógicos da fração argila, solos com elevados teores de alumínio apresentaram aumento na capacidade máxima de adsorção de fósforo com a correção do pH (BROGGI et al., 2011).

Dentre os constituintes da fração argila a Gt geralmente sorve mais P do que Hm, em virtude de sua maior área superficial, pH mais ácido (abaixo de 7,0) e ponto de carga zero (PCZ) de 7,8 e de 8,9, indicando que as superfícies dos minerais são carregados positivamente, favorecendo uma maior adsorção e menor dessorção (BORTOLUZZI et al., 2015). Assim, a  $Q_{max}$  em alguns solos brasileiros tem sido positivamente correlacionados com a Gt (BARBIERI et al., 2009).

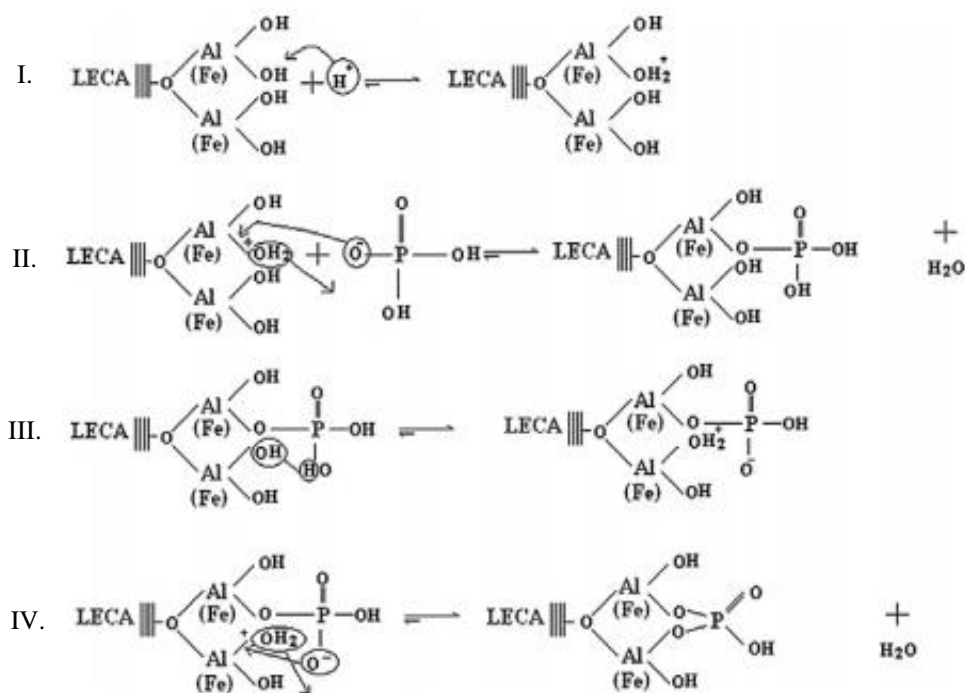
A influência da mineralogia na capacidade máxima de adsorção de fósforo, está diretamente ligada com a presença da cristalinidade do óxido de ferro, (p. ex., goethita), apresentando uma maior taxa de adsorção, menor dessorção e consequentemente uma redução na disponibilidade de P (FINK et al., 2016).

## 2.4 Óxidos de Fe e de Al

Os óxidos de Fe e de Al, são minerais constituintes da fração argila que apresentam grande capacidade de adsorver ânions como o fosfato, geralmente os ortofosfatos tendem a interagir com Fe e Al em pH menor que 5,0, onde essa variação do pH pode promover a dissolução e formação de novos compostos, por meio de troca de ligantes com o estabelecimento de ligações covalentes (FIXEN & LUDWICK, 1982).

Em pH maior que 5,0, há uma interação do íon ortofosfato com o Ca e Mg (MESQUITA FILHO & TORRENT, 1993). Observa-se que solos com diferentes características químicas e mineralógicas apresentam diferentes capacidades em adsorver o fósforo, possuindo elevada adsorção do fósforo, propiciando baixa disponibilidade desse nutriente para a planta (NOVAIS et al., 2007).

Para Cessa et al. (2009), os teores de óxidos de Fe e de Al são considerados os constituintes da fração argila mais ativos na adsorção de P (Figura 4).



**Figura 4:** Aumento da sorção de fósforo em agregados de argila expandida por meio de revestimentos de alumínio e óxido de ferro. **Fonte:** Yaghi & Hartikainen, 2013.

Por ser fortemente adsorvido nos constituintes da fração argila, a adsorção de P, segue-se com uma ordem de preferência para a adsorção: óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade > óxidos de ferro e alumínio cristalinos > argilominerais 1:1 > argilominerais 2:1 (FOX & SEARLE, 1978).

Gérard (2016) em seu trabalho avaliando a contribuição dos minerais de argila e óxidos de Fe e Al na sorção de P, observou que dependendo da cristalinidade destes minerais, a capacidade de adsorção é maior com a goethita e gibbsita, do que com a hematita.

A correlação dos teores de oxihidróxido de alumínio com a adsorção de P pode ser maior ou equivalente à dos óxidos de Fe, caso o teor de gibbsita seja mais elevado ou igual em relação aos teores de goethita ou dependendo do valor do pH do solo, os óxidos de Al participam diretamente da retenção de ânions, sendo um dos minerais que adsorve o P (POZZA et al., 2009).

No estudo de sorção de P em solos tropicais úmidos, os altos teores de argila e de óxidos de Fe e Al cristalinos e não cristalinos em geral, foram os principais componentes responsáveis pela adsorção de P (CAMPOS et al. 2016). No Brasil, a maioria dos solos com predomínio de goethita e gibbsita, absorvem mais P que os solos hematíticos e cauliniticos (CESSA et al., 2009; FINK et al., 2014).

Outro fator, a se avaliar sobre a atuação do potencial de Fe e Al na adsorção de P é o raio iônico. O ferro e o alumínio mesmo apresentando a mesma carga positiva, ambos se diferem de acordo com o seu raio iônico, o  $\text{Fe}^{3+}$  (0,073 nm) e  $\text{Al}^{3+}$  (0,053 nm), o ferro apresenta-se com o raio iônico maior que o alumínio, assim a substituição do ferro pelo alumínio influencia alguns parâmetros cristalográficos dos óxidos de ferro, pois o ferro apresenta maior potencial de adsorção de P em virtude do seu raio.

Cortecchi (2016) destaca a carga iônica e o raio iônico como importantes fatores na mobilidade de elementos químicos, como o P por exemplo, solos que por características dos minerais como ocorre com goethita e hematita.

## **2.5 Cargas dependentes de pH dos óxidos de Fe e de Al**

As partículas do solo, minerais e orgânicas podem apresentar nas superfícies cargas negativas e cargas positivas, permanentes e dependentes de pH, sendo influenciados pelo manejo químico empregado nos solos. As cargas elétricas variáveis ou dependentes de pH ocorre em função da composição mineralógica do solo e das atividades dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  na solução do solo (MEURER et al., 2012).

O pH no qual a carga líquida superficial é zero chama-se ponto de carga zero (PCZ). Quando o pH do solo estiver abaixo do PCZ, há predomínio de cargas elétricas positivas e aumento da concentração de ânions, diminuindo assim a adsorção do fosfato



e, quando o pH do solo estiver acima do PCZ predominam cargas negativas nas superfícies das partículas do solo e diminuição da concentração de ânions, aumentando a adsorção de P (BARROW et al., 2017).

Os minerais encontrados nos solos apresentam valores de PCZ variados. Os óxidos apresentam altos valores de PCZ, enquanto a matéria orgânica do solo apresentam valores baixos. Por esse motivo, a carga elétrica líquida do solo depende da composição e dos constituintes presentes no solo (VELLOSO & BALDOTTO, 2014).

Assim, os solos das regiões tropicais e sub-tropicais geralmente são ácidos, com predomínio de argilas 1:1 (mais intemperizado), a exemplo da caulinita e óxidos de Fe e Al. Considerando que a maioria do pH dos solos tropicais estão entre 4,0-6,0, espera-se que a caulinita, por exemplo, apresente carga líquida negativa em sua superfície e os óxidos de Fe e Al carga líquida positiva, pois seus PCZ (pontos de carga zero) estão entre 4,0 e 7,8 respectivamente (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Em solos que apresentam cargas elétricas dependentes de pH, é possível fazer uma estimativa, da predominância de cargas positivas ou negativas, determinado pelo índice  $\Delta pH$ . Se o valor de  $\Delta pH$  for positiva, a carga líquida na superfície das partículas será positivas, ao contrário se o valor do  $\Delta pH$  for negativo, a carga líquida das partículas será negativas. Em solos com altos teores de óxidos, o  $\Delta pH$  pode ser positivo (UEHARA & GILMAN, 1980a).

O uso de resíduos orgânicos e fertilizantes minerais na superfície do solo pode afetar o PCZ do solo, devido a matéria orgânica diminuir a sorção específica de fosfato pelos óxidos de ferro e alumínio em virtude das suas cargas negativas, aumentando a CTC e diminuindo o PCZ do solo, inibindo assim a sorção de ânions e estimulando a sorção do próprio fosfato em forma mais lábil e muitas vezes mais solúveis (GUPPY et al., 2005).

## **2.6 O transporte de soluto em colunas de solo**

Os solutos no solo podem se movimentar convectivamente (fluxo de massa) e por dispersão/difusão, além de estarem sujeitos aos processos de perdas e ganhos e os de transformações químicas e/ou biológicas. Os processos de transformação que os solutos estão sujeitos no solo são dependentes da natureza e da propriedade de cada meio e do soluto envolvido (PREVEDELLO, 1996). Três processos controlam o transporte do soluto e/ou substâncias químicas no solo: convecção, difusão molecular e dispersão hidrodinâmica (HILLEL, 1998; RUIZ et al., 2010).

O fluxo de soluto  $q_s$  é composto pelo fluxo convectivo  $q_c$ , e pelo fluxo dispersivo e difusivo  $q_D$  (JURY; ROTH, 1990), dados pelas equações 1, 2 e 3:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = - \frac{\partial q_s}{\partial z} \quad (1)$$

$$q_c = q \cdot C \quad (2)$$

$$q_D = -D \theta \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3)$$

De maneira geral, o efeito da dispersão hidrodinâmica e da difusão molecular ocorrem ao mesmo tempo dentro da fase móvel. Eles são representados respectivamente pela dispersividade  $\lambda$  [L] e pelo coeficiente da difusão molecular na água pura  $D_0$  [L<sup>2</sup>.T<sup>-1</sup>] do soluto considerado.

A equação que representa D é dada por BRESLER et al. (1982), equação 4:

$$D = D_p + \lambda v \quad (4)$$

em que  $\lambda$  é a dispersividade [L] e o valor de  $D_p$  pode ser estimado pela equação 5 (BRESLER, 1973a):

$$D_p(\theta) = D_0 a \exp(b\theta) \quad (5)$$

em que  $D_0$  é o coeficiente de difusão molecular na água pura, a e b são constantes empíricas podendo ser aproximadas por  $b = 10$  e  $0,005 > a > 0,001$ .

É importante notar que, no momento em que se considera a difusão molecular desprezível diante da dispersão hidrodinâmica, a variação de D se torna linear com a velocidade média de água nos poros ( $v$ ). Dessa forma pode-se escrever, equação 6:

$$D = \lambda v \quad (6)$$

Logo, fisicamente, a dispersividade ( $\lambda$ ) é definida como o comprimento característico do transporte de solutos em um meio poroso. O transporte por convecção refere-se ao escoamento passivo de um soluto acompanhando o deslocamento da água do solo (VAN GENUCHTEN; WIERENGA, 1986).

A difusão é o principal mecanismo de transporte do P no solo, sendo influenciado por vários fatores, tais como a interação com os colóides no solo, a concentração do nutriente, o conteúdo volumétrico de água no solo e a distância a ser percorrida até as raízes, resultando no movimento térmico e aleatório de íons e moléculas, decorrente da

diferença de concentração entre os pontos na solução do solo, ou seja, dos pontos de maior concentração para menor concentração (RUIZ et al., 2010).

Modelos analíticos e numéricos são disponíveis para o estudo de transporte de solutos em colunas saturadas e não saturada. A maioria dos modelos utilizam a equação de Darcy para o fluxo saturado e não saturado. De acordo com o presente estudo foi utilizado coluna saturada (equação 7) com o P nativo e em seguida aplicou um pulso de P, com a finalidade de avaliar o transporte vertical de P em um solo que já tinha uma quantidade representativa de P nativo e em seguida aplicou mais ainda P, simulando o que é feito pelos agricultores em campo.

$$Q = -K_s A \left( \frac{\Delta H}{\Delta z} \right) \quad (7)$$

## 2.7 Modelos computacionais para o movimento de solutos no solo

### Modelo CXTFIT versão 2.0

O modelo CXTFIT versão 2.0 (*Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments*) determina os parâmetros hidrodispersivos, que utiliza o método de otimização não-linear dos mínimos quadrados na estimativa dos parâmetros de transporte de solutos, com concentrações observadas (o problema inverso) no laboratório ou de campo obtidos a partir de experiências de deslocamento miscível de solutos (MIRANDA & DUARTE, 2002). O transporte de solutos, em um meio poroso pode ser conceituado mediante os modelos convecção-dispersão (CDE) (COAST; SMITH, 1964).

Esses modelos são baseados na equação de Richards (Equação 8) para o fluxo saturado/não saturado da água no solo, e na equação de convecção-dispersão (CDE) para o transporte de solutos (Equação 9). A equação CDE pode ser escrita no seguinte formato equação 8:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \frac{\partial \rho_s S}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left[ D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] - \frac{\partial q C}{\partial z} \quad (8)$$

Em que, S a fração sorvida [ $M M^{-1}$ ], q o fluxo água [ $L T^{-1}$ ],  $\rho_s$  a densidade do solo [ $M L^{-3}$ ], C a concentração de soluto [ $M L^{-1}$ ], D o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [ $L^2 T^{-1}$ ], z a coordenada espacial [L] e t o tempo [T].

Utilizando-se o fator de retardo (R), se obtém, a partir da equação 13, a equação modificada de convecção-dispersão é dada pela equação 9:

$$R \frac{\partial C}{\partial z} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (9)$$

O fator retardo (R) é definido como a capacidade de um meio poroso em reter um soluto durante o processo de escoamento de uma solução no solo, e seu valor dependerá das interações entre o soluto e o solo (MATOS, 1995). Esse fator representa a defasagem existente entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante, sendo a primeira menor quando há interação entre os solutos e os componentes da fase sólida do solo (VALOCCHI, 1984). O fator de retardo é dado pela seguinte equação 10:

$$R = \left( 1 + \frac{\rho_s K_d}{\theta} \right) \quad (10)$$

em que R é o fator de retardo,  $K_d$  é o coeficiente de distribuição linear ( $K = S/C$ ), representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida (C) e a fase adsorvida (S), e  $\theta$  é o conteúdo volumétrico da água no solo [ $L^3 L^{-3}$ ].

Young e Ball (1995) discutiram que vários fatores como a da taxa de difusão, o fator de retardo, do comprimento da coluna e da velocidade da água nos poros afetam o coeficiente de transferência de massa. Muitos trabalhos (COAST; SMITH, 1964; RAO et al., 1980) mostram a dependência do coeficiente de transferência de massa com a velocidade da água nos poros.

Para a avaliação do desempenho do modelo são utilizados critérios estatísticos de comparação entre resultados medidos e simulados. Arbat (2003) sugere os seguintes coeficientes: coeficiente de determinação ( $R^2$ ), obtido a partir da correlação linear dos dados; erro quadrático médio (EQM); erro relativo médio (ERM); índice de ajuste do modelo, definido por Willmott (1982), e eficiência da modelagem (EM) (LOAGUE et al., 1988).

Para avaliar o desempenho de modelos de transferência de água no solo, Antonino et al. (2001) adotaram quatro critérios estatísticos para avaliar metodologia inversa de modelagem: EQM, EM, razão de desvios (RD) e o coeficiente de massa residual (CMR), proposto por (LOAGUE & GREEN 1991).

Além disso, o CXTFIT 2.0 pode também ser utilizado para o problema direto para prever as distribuições de soluto em relação ao tempo e/ ou no espaço para o modelo especificado.

Carmo et al (2010) em seu estudo de caracterização hidrodispersivas em um Neossolo e Latossolo, utilizou o programa CXTFIT 2.0, onde obteve-se os parâmetros hidrodispersivos do fator de retardo (R) e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), pois o modelo CDE realizou um bom ajuste aos pontos do experimento curva de avanço, com os valores dos coeficientes de determinação variando de 98 a 99% e R estão próximos de 1,0 para ambos os solos, indicando que o KBr não interagiu com o solo e a dispersividade do Neossolo foi maior do que o Latossolo devido à distribuição do tamanho dos poros ser maior.

## REFERÊNCIAS

- ABDALA, D. B.; GHOSH, A. K.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F.; VENEGAS, V. H. A. Phosphorus saturation of a tropical soil and related P leaching caused by poultry litter addition. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. v.162, p.15-23, 2012.
- ALMEIDA, A. V. D. L.; CORRÊA, M. M.; LIMA, J. R. S.; SOUZA, E. S.; SANTORO, K. R.; ANTONINO, A. C. D.. Atributos Físicos, Macro e Micromorfológicos de Neossolos Regolíticos no Agreste Meridional De Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 39, p. 1235 – 1246, 2015.
- AHMAD, M.; AHMAD, M.; EL-NAGGAR, A. H.; USMAN, A. R. A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGEE, M.; ELFAKIA, J.; AL-FARAJ, A.; AL-WABEL, M. I. Aging effect of organic and inorganic fertilizers on phosphorus fractionation in a calcareous sandy loam soil. *Pedosphere*. v. 28, n. 6. p. 873-883, 2018
- ANTONINO, A. C. D. et al. Determinação da condutividade hidráulica e da sorvidade de um solo com infiltrômetro a disco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, maio / ago. 2001.
- ARAÚJO, F.F. & SANTOS JÚNIOR, J.D. Desenvolvimento e nutrição de milho em solo degradado biofertilizado com fosfato natural, enxofre e *Acidithiobacillus*. **Caatinga**. n. 22, p. 98-103, 2009.
- ARBAT, G. et al. Evaluación de los modelos numéricos de flujo de agua en el suelo hydrus-2d y simdas en riego localizado. **Estudios de la Zona No Saturada del Suelo**, Vol. VI. J. Álvarez-Benedí y P. Marinero, 2003.
- AZEVEDO, R. P.; SALCEDO, I. H.; LIMA, P. A.; FRAGA, V. S.; LANA, R. M. Q. Mobility of phosphorus from organic and inorganic source materials in a sandy soil. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. Springer, p. 1-11, 2018.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JUNIOR, N.;SIQUEIRA, D. S.; PANOSSO, A. R. Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.37 p.1557-1568, 2013.

BARBIERI, D.M.; MARQUES JÚNIOR, J.; ALLEONI, L.R.F.; GARBUIO, F.J. & CAMARGO, O.A. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfiso cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, v. 66, p. 819-826, 2009.

BARROW, N. J. The effects of pH on phosphate uptake from the soil. **Plant and Soil**. n. 410, p. 401–410, 2017.

BARIZON, R. R. M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; PRATA, F.; TORNISIELO, V. L. Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. n. 30, p. 615-623, 2006.

BORTOLUZZI, E.C., PÉREZ, C.A.S., ARDISSON, J.D., TIECHER, T., CANER, L. Occurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. **Applied Clay Science**. v.104, p. 196–204, 2015.

BORTOLUZZI, E.C.; PÉREZ, C.A.S.; ARDISSON, J.D.; TIECHER, T.; CANER, L. Occurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. **Appl. Clay Sci**. n. 104, p. 196–204, 2015.

BOITT, G.; BLACK, A.; WAKELIN, S. A.; McDOWELL, R. W.; CONDRON, L. M. Impacts of long-term plant biomass management on soil phosphorus under temperate grassland. **Plant Soil** . n. 427, p. 163–174, 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Escritório de Pesquisas e Experimentação. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. **I. Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do estado da Paraíba. II. Interpretação para uso agrícola dos solos do estado da Paraíba**. Boletim Técnico, 15. Rio de Janeiro: SUDENE-DRN, 1972. 683p. Série Pedologia, 8.

BRESLER, E. Simultaneous transport of solutes and water under transient unsaturated flow conditions. **Water Resources Research**. V. 9, p. 975-986, 1973.

BROGGI, F.; OLIVEIRA, A. C.; FREIRE, F. J.; FREIRE, M. B. G. S.; NASCIMENTO, C. W.A. Fator capacidade de fósforo em solos de Pernambuco mineralogicamente diferentes e influência do pH na capacidade máxima de adsorção. **Revista Ciência e Agrotecnologia**. v. 35, n. 1, p. 77-83, 2011.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L. R. F.; BARBOSA, R. S.; PEREIRA, G. T. Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v.251/252, p.124-132, 2015.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; ALLEONI, L. R. F. Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, Cremlingen, 100, p.100-106, 2012.

CARNEIRO, K. A. A.; SOUZA, T. A. F.; FRAGA, V. S.; DIAS, B.O. Manual de determinação de fósforo em solos arenosos. Dinâmica de fósforo em condições tropicais. 1ª edição. Editora saraiva, p. 64, 2018.

CAVALCANTE, F. de S. DANTAS, J. S.; SANTOS, D.; CAMPOS, M. C. C. Considerações sobre a utilização dos principais solos no estado da Paraíba. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, Garça, SP, n. 8, p. 1-10, 2005.

CAMPOS, M. ANTONANGELO, J. A.; ALLEONI, L. R. F.; Phosphorus sorption index in humid tropical soils. **Soil e Tillage Research**, n. 156, p. 110 – 118, 2016.

CESSA, R. M. A.; LUISELLA, C.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33, n. 5, p. 1153-1162, 2009.



CHAVES, L.H.G.; CHAVES, I.B.; MENDES, J.S. Adsorção de fósforo em materiais de Latossolo e Argissolo. **Revista Caatinga**. v. 20, n.3, p.104-111, 2007.

COATS, K.H. & SMITH, B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Society of Petroleum Engineers**. J., 4:73-84, 1964.

COOPER, J.; REED, E. Y.; HÖRTENHUBER, S.; LINDENTHAL, T.; LOES, A.K.; MÄDER, P.; MAGID, J.; OBERSON, A.; KOLBE, H.; MÖLLER, K. Phosphorus availability on many organically managed farms in Europe. Phosphorus availability on many organically managed farms in Europe. **Springer. Nutrient Cycling in Agroecosystems**. v. 110, p. 227–239, 2018.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. n. 32, p. 1017-1031, 2008.

CORTECCI, G. **Geologia e Saúde**. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/media/geosaude.pdf>>. Acesso em: 17 de Dezembro de 2016.

DAMON, P. M.; BOWDEN, B. ROSE, T.; RENGEL, Z. Crop residue contributions to phosphorus pools in agricultural soils: A review. **Soil Biology & Biochemistry**. v. 74, p. 127-137, 2014.

EBERHARDT, D.N.; VENDRAME, P.R.S.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M.F. Influência da granulometria e da mineralogia sobre a retenção do fósforo em Latossolos sob pastagens no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Sol**. v.32, p. 1009-1016, 2008.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.40, n.4, p.369-379, 2016.

FINK, J. R. Mineralogia e adsorção de fósforo em solos sob preparo convencional e plantio direto nas regiões sul e centro-oeste do Brasil. **Acta Scientiarum, Maringá**, v. 36, n. 3, p. 379 – 387, 2014.

FIXEN, P. E.; LUDWICK, A. E.; Residual available phosphorus in near-neutral and alkaline soils: I. Solubility and capacity relationships. **Soil Science Society of America Journal**. v. 46, p. 332 – 334, 1982.

FOX, R. L.; SEARLE, P. G. E.. Phosphate adsorption by soils of the tropics. In: DROSDOFF, M. (Ed). Diversity of soils in the tropics. Madison: **American Society of agronomy**, p. 97 – 119, 1978.

GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H.; OLIVEIRA, F. F. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.1, p.99-105, 2008.

GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G.; RHEINHEIMER, D. S.; KAMINSKI, J. Fracionamento químico das formas de fósforo do solo: usos e limitações. In: ARAÚJO, A.P.; ALVES, B.J.R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v.8, p.141-187, 2013.

GENEROSO, T. N.; MARTINEZ, M. A.; ROCHA, G. C.; HAMAKAWA, P. J.. Water magnetization and phosphorus transport parameters in the soil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V.21, n.1, p. 9-13, 2017.

GEOLOGICAL SURVEY UNITED STATES - USGS. Mineral commodity summaries U.S. Geological Survey, p. 196, 2014.

GÉRARD , F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils — A myth revisited, **Geoderma**, n. 262, p. 213–226, 2016.

GUPPY, C. N.; MENZIES, N. W.; MOODY, P. W.; BLAMEY, F. P. C. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Australian Journal of Soil Research**. v.43, p. 189-202, 2005a.

HILLEL, D. Environmental soil physics. New York: Academic Press, p.771, 1998.

HUANG, L. M.; JIA, X. X.; ZHANG, G. L.; SHAO, M. A. Soil organic phosphorus transformation during ecosystem development: A review. **Plant Soil**. Springer International Publishing Switzerland. V. 417, p. 17–42, 2017.

JANEGITZ, M. C.; INOUE, B. S.; ROSOLEM, C. A. Formas de fósforo no solo após o cultivo de braquiária e tremoço branco. **Ciência Rural**. v. 43, n. 2, p. 381-1386, 2013.

JURY, W.A.; ROTH, K. Transfer function and solute movement through soils. Theory and applications. Birkhäuser Verlag, Baser, p. 226, 1990.

KANG, J.; AMOOZEGAR, A.; HESTERBERG, D.; OSMOND, D L. Phosphorus leaching in a sandy soil as affected by organic and inorganic fertilizer sources. **Geoderma**. v. 161, p. 194-201, 2011.

LACERDA, J. J. J.; FURTINI NETO, A. E.; RESENDE, A. V.; SANTOS, J. Z. L.; CARNEIRO, L. F.; OLIVEIRA, C. H. C. Crop growth response and dynamics of inorganic phosphorus fractions after application reactive Arad phosphate rock in Oxisol with different land use histories. **African Journal of Agricultural Research**. v. 26, p. 3454-3461, 2013.

LI, H.; MOLLIER, A.; ZIADI, N.; MESSIGA, A. J.; SHI, Y.; PELLERIN, S.; PARENT, L. É.; MOREL, C. Long-term modeling of phosphorus spatial distribution in the no-tilled soil profile. **Soil & Tillage Research**. v. 187, p. 119–134, 2019.

LOAGUE, K.; GREEN, R.E. Statistical and graphical methods for evaluating solute transport models: overview and application. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v.7, n.1, p.51-73, 1991.

LOAGUE, M.; GREEN, R.E.; MULKEY, L.A. Evaluation of mathematical models for solute migration and transformation, an overview and an example. Proceedings of the

international conference and workshop on the validation of flow and transport models for the unsaturated zone. Ruisido, N.M., U.S.A., 8. 1988.

MATOS, A. T. Fatores de retardamento e coeficiente de dispersão- difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do Município de Viçosa, MG, Viçosa:UFV, 1995. 110p. Tese Doutorado.

McDOWELL R. W.; BIGGS, B. J.; SHARPLEY, A. N. NGUYEN, L. Connecting phosphorus loss from agricultural landscapes to surface water quality. **Chemistry and Ecology**. v. 20. p. 1-40. 2004.

MENEZES, R. S. C; SALCEDO, I. H. Mineralização de N após incorporação de adubos orgânicos em um Neossolo Regolítico cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.4, p.361-367, 2007.

MENEZES-BLACKBURN, D.; GILES, C.; DARCH, T.; GEORGE, T. S.; BLACKWELL, M.; STUTTER, M. SHAND, C.; LUMSDON, D.; COOPER, P.; WENDLER, R.; BROWN, L.; ALMEIDA, D. S.; WEARING, C.; ZHANG, H.; HAYGARTH, P. M.. Opportunities for mobilizing recalcitrant phosphorus from agricultural soils: a review. Springer. Plant Soil. v. 427, p. 5–16, 2018.

MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Amnsterdam, v. 58, p. 107-123, 1993.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre, Evangraf. 5ª ed. p. 274, 2012.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre, Evangraf. 4ª ed. p.266, 2010.

MIRANDA, J. H.; DUARTE, S. N. Modelo para simulação da dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.6, n.2, p. 235-241, 2002.

MISSONG, A.; BOL, R.; NISCHWITZ, V.; KRÜGER, J.; LANG, F.; SIEMENS, J.; KLUMPP, E. Phosphorus in water dispersible-colloids of forest soil profiles. Springer. **Plant Soil**.v. 427, p. 71–86, 2018.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. p. 399, 1999 .

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J.; NUNES, F.N. Fósforo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa, SBCS, p.1017, 2007.

OBERSTEINER, M.; PENUELAS, J.; CIAIS, P.; VAN DER VELDE, M.; JANSSENS, I. A. The Phosphorus trilemma. **Nature Geoscience**, v.6, p.897-898, 2013.

OJEKAMI, A.; IGE, D.; HAO, X.; AKINREMI, O. Phosphorus Mobility in a Soil with Long Term Manure Application. **Journal of Agricultural Science**. v.3, n.3, p.25-38, 2011.

OLIVEIRA, C. M. B.; GATIBONI, L. C.; ERNANI, P. R.; BOITT, G.; BRUNETTO, G. Capacidade de predição da disponibilidade de fósforo em solo com aplicação de fosfato solúvel e natural. **Científica**, Jaboticabal, v.43, n.4, p.413-419, 2015.

PANOV, A. V. Practical mitochondriology - Pitfalls and problems in studies of mitochondria with a description of mitochondria functions. p. 244, 2015.

PANTANO, G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 732-740, 2016.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**. n. 69, p. 1-73, 2000.

PINTO, F. A. **Sorção e dessorção de fósforo em solos de cerrado**. Jataí, 2012. 46f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Produção vegetal) – Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2012.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; COSTA E.T.S. & ZULIANI, D.Q. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, n. 32, p. 99-105, 2009.

RAO, P.S.C.; JESSUP, R.E.; ROLSTON, D.E.; DAVIDSON, J.M.; KILCREASE, D.P. . Experimental and mathematical description of nonadsorbed solute transfert by diffusion in spherical aggregates. **Soil Science Society of America Journal**. v. 44, p. 684-688, 1980.

RUIZ, H. A.; FERREIRA, P. A.; ROCHA, G.C.; BORGES JÚNIOR, J.C.F. In: van LIER, Q. J, ed. **Física do solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p. 213-240, 2010.

SANTOS, L. S.; SILVA, L. S.; CARGNELUTTI FILHO, A.; GRIEBELER, G. Quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em razão de diferentes velocidades de agitação, tempos de contato e temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.39, p.109-119, 2015.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H.C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J.F. Sistema Brasileiro de classificação de solos. 5ª edição. Revista e Ampliada. Embrapa, p. 1 – 590, 2018.

SANTNER, J.; MANNEL, M.; BURREL, L. D.; HOEFER, C.; KREUZEDER, A.; WENZEL, W. W. **Plant Soil**. v. 386, p. 371–383, 2015.

SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. Matéria Orgânica do Solo. In: Fertilidade do Solo. Novais, R.F.; et all. (eds.). SBCS, Viçosa, p. 276-357. 2007.

SINGH, R.; MOLLER, M.R.F.; FERREIRA, W.A. Características da sorção do fósforo relacionadas com propriedades selecionadas de solos dos trópicos úmidos da Amazônia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.7, p.233-241, 1983b.

SOUZA, R. P. D.; PEGORARO, R. F.; REIS, S. T. Disponibilidade de fósforo e produção de biomassa de pinhão manso em solos com distintas texturas e doses de fósforo. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 11, n. 1, p. 1-10, 2017.

SPAIN, A. V.; TIBBETT, M.; RIDD, M.; McLAREN, T. I. Phosphorus dynamics in a tropical forest soil restored after strip mining. **Plant Soil**. n. 427, p. 105–123, 2018.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília – DF : Embrapa Solos, p. 1 – 573, 2017.

TOKURA, A. M.; FURTINI NETO, A. E.; CARNEIRO, L. F.; CURI, N.; SANTOS, J.Z. L.; ALOVISI, A. A. Dinâmica das formas de fósforo em solos de textura e mineralogia contrastantes cultivados com arroz. **Acta Scientiarum Agronomy**. v. 33, n.1, p. 171-179, 2014.

TOMÉ JÚNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária. P. 247, 1997.

TOOR, G. S.; SIMS, J. T..Managing Phosphorus Leaching in Mid-Atlantic Soils: Importance of Legacy Sources. **Advancing Critical Zone Science**. p. 1-12, 2015.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. **Soil Science SocietyAmerica Journal**. n. 44, p. 250-255, 1980a.

VALOCCHI, A.J; Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective kd approach. **Water Resources Research**, Washington,v.20, n.4, p.449-503, 1984.

VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; FOKKINK, L. G. J.; VAN RIEMSDIJK, W. H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. **Soil Science America Journal**. n.51, p. 599-604, 1987.

VAN GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion: coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (ed.) **Methods of soil analysis**. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, ASA, SSSA, p. 1025-1031, 1986.

VELLOSO, C. X.; BALDOTTO, M. A. Eletroquímica de solos modais e de sua matéria orgânica em ambientes tropicais. **Revista Ceres**. v. 61, n.6. p. 1012-1021, 2014.

WILLMOTT, C. J. Some comments on the evaluation of model performance. **Bulletin of the American Meteorological Society**, Boston, v.63, p.1309-1313, 1982.

YAGHI, N.; HARTIKAINEN, H. Enhancement of phosphorus sorption onto light expanded clay aggregates by means of aluminum and iron oxide coatings. **Chemosphere**. n. 93, p. 1879-1886, 2013.

YOON, S.Y., LEE, C.G., PARK, J.A., KIM, J.H., KIM, S.B., LEE, S.H., CHOI, J.W. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. **Chemosphere**. p. 236-341–347, 2014.

YOUNG, D.F.; BALL, W.P. Effects of column conditions on the first-order rate modeling of nonequilibrium solute breakthrough. **Water Resources Research**. 31: 2181-2192, 1995.

ZHANG, L.; LOÁICIGA, H. A.; XU, M.; YUN DU, C. D. Kinetics and Mechanisms of Phosphorus Adsorption in Soils from Diverse Ecological Zones in the Source Area of a Drinking-Water Reservoir. **International Journal of Environmental Research**, v. 12, p. 14312-14326, 2015.



## CAPÍTULO 1

### LIXIVIAÇÃO DE FÓSFORO EM NEOSSOLO REGOLÍTICO EM ÁREAS DE AGRICULTURA FAMILIAR DE REGIÃO SEMIÁRIDA

#### RESUMO

A alta energia de ligação do fósforo (P) com os coloides do solo, principalmente com os óxidos de Fe e de Al confere alta estabilidade ao P na fase sólida, limitando assim a produtividade agrícola. Em solos arenosos, como o Neossolo Regolítico, que apresenta alta macroporosidade, baixos teores de argila e matéria orgânica, pode ocorrer uma maior taxa de lixiviação do P. Objetivou-se neste estudo avaliar o potencial de perdas do P por lixiviação e a influência dos teores de óxidos de Fe e de Al em um Neossolo Regolítico adubado e não adubado com esterco bovino. Para o estudo, foram coletadas amostras de solo de 0 – 10 cm em quatro áreas amostrais com diferentes manejos de adubação com esterco bovino. Nas quatro áreas experimentais foram selecionados dois ambientes A1 e A2: Adubado antes da coleta de solo com esterco bovino curtido, com as doses em torno de 12 à 20 t ha<sup>-1</sup>, a mais de 5 anos consecutivos; e as áreas B1 e B2: Não-adubadas. Foram avaliados os teores de P<sub>H2O</sub> (P extraído com H<sub>2</sub>O), P<sub>ext</sub> (P extraído com Mehlich-1), P<sub>lix</sub> (P lixiviado) e teores de Fe e de Al extraídos com oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup> a pH 3 e ditionito-citrato e bicarbonato (DCB). Objetivou-se neste estudo avaliar o potencial de perdas do P por lixiviação e a influência dos teores de óxidos de Fe e de Al em um Neossolo Regolítico adubado e não adubado com esterco bovino. O ensaio de lixiviação foi realizado através do método de deslocamento miscível utilizando colunas acrílicas com 55,50 cm<sup>3</sup> e 10 cm de altura preenchidas com solo e saturado com uma solução salina de KCl e CaCl<sub>2</sub> a 0,001 mol L<sup>-1</sup>. Os resultados em todas as áreas, evidenciaram que a maior parte do P foi removido até 20 Vp (volume de poros), equivalente mensalmente à 40 mm de lâmina d'água. A utilização do esterco a longo prazo, proporcionou uma perda elevada de fósforo no solo (> 6,0 mg L<sup>-1</sup>). As maiores perdas por lixiviação de P foram nas áreas de Neossolos Regolíticos que receberam adubação contínuas, via esterco bovino. Portanto, os teores de óxidos de Fe e de Al contribuíram na redução da lixiviação do P, independente da adubação.

**Palavras chave:** Mobilidade de fósforo, sorção de P e Fe e Al amorfos e cristalinos.

## ABSTRACT

The high binding energy of phosphorus (P) with soil colloids, mainly with Fe and Al oxyhydroxides confers high stability to P in the solid phase, thus limiting agricultural productivity. In sandy soils, such as the Regosol, which presents high macroporosity, low levels of clay and organic matter, a higher leaching rate of P. may occur. The objective of this study was to evaluate the potential losses of P by leaching and the influence of content of Fe and Al oxyhydroxides in a Regosol fertilized and not fertilized with bovine manure. For the study, samples of soil of 0 - 10 cm were collected in four sample areas with different management of manure with bovine manure. In the four experimental areas, two environments A1 and A2 were selected: Fertilized before soil sampling with tanned bovine manure, with doses around 12 to 20 t ha<sup>-1</sup>, for more than 5 consecutive years; and areas B1 and B2: Non-fertilized. The values of PH<sub>2</sub>O (P extracted with H<sub>2</sub>O), P<sub>ext</sub> (P extracted with Mehlich-1), P<sub>lix</sub> (P leached) and Fe and Al contents extracted with 0.2 mol L<sup>-1</sup> ammonium oxalate at pH 3 and dithionite-citrate and bicarbonate (DCB). The objective of this study was to evaluate the potential losses of P by leaching and the influence of Fe and Al oxyhydroxide contents in a Regosol fertilized and not fertilized with bovine manure. The leaching test was performed by the miscible displacement method using 55.50 cm<sup>3</sup> and 10 cm high acrylic columns filled with soil and saturated with a salt solution and 0.001 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> and KCl. The results in all areas, showed that most of the P was removed up to 20 Vp (pore volume), equivalent to 40 mm of water per month. The long-term use of manure provided a high loss of phosphorus in the soil (> 6.0 mg L<sup>-1</sup>). The highest losses due to leaching of P were in the areas of Regosols that received continuous fertilization through cattle manure. Therefore, the Fe and Al oxyhydroxide contents contributed to the reduction of P leaching, regardless of fertilization.

**Keywords:** Mobility of phosphorus, sorption of P and Fe and Al amorphous and crystalline.

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um nutriente indispensável para o completo desenvolvimento do vegetal, absorvido em menores quantidades quando comparado aos demais macronutrientes (TURNER & LALIBERTÉ, 2015).

A aplicação de P no solo ocorre através do uso contínuo adubações orgânicas e inorgânicas, podendo acumular-se no solo ocasionando o transporte vertical de P e consequentemente a sua lixiviação (BOITT et al., 2018). No entanto, tem-se observado o movimento de fósforo no perfil do solo, após aplicação contínua de esterco em solos arenosos com baixa capacidade de adsorção de P (GALVÃO & SALCEDO, 2009).

Em geral, os solos da região do Agreste paraibano são deficientes em N e P, por consequência, a produtividade, sem adubação, é muito limitada. Como os produtores são descapitalizados, isto é, sem condições de adquirir quantidades necessárias de fertilizantes, a adubação se limita quase sempre à aplicação de esterco bovino (OLIVEIRA et al., 2011; COOPER et al., 2018).

As aplicações contínuas de esterco praticadas nesses solos na camada superficial, provavelmente propiciaram elevada lixiviação de P e acúmulo de nutrientes no solo e, possivelmente, sua migração vertical (TOOR et al., 2015). Em áreas de plantios de mandioca com aplicações contínuas de esterco no agreste paraibano tem-se observado excesso de fósforo disponível nos solos arenosos, tanto em superfície (0-20 cm) (GALVÃO et al., 2008), como em profundidade (40-60 cm), com concentrações médias de 60 e 35 mg kg<sup>-1</sup> de P, respectivamente (GALVÃO; SALCEDO, 2009).

Para avaliar o risco ambiental do acúmulo de P na camada subsuperficial, é necessário considerar a composição química do solo, sobretudo os teores de óxidos de Fe e Al pouco cristalinos (extraído com oxalato de amônio), por possuírem elevada superfície específica e capacidade máxima de adsorção de P (BOL et al., 2016).

Portanto o uso e manejo eficiente de P em sistemas agrícolas são fundamentais para alcançar grande produtividade agrícola sem ameaçar a qualidade ambiental (MIHAILESCU et al., 2015).

Mesmo os solos arenosos podem conter em sua fração argila pequenas quantidades de Fe e Al, suficientes para diminuir a movimentação do P, pois são os principais responsáveis pela adsorção de P no solo (SIMS et al., 1998).

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a influência dos óxidos de Fe e Al nas perdas de fósforo em um Neossolo Regolítico em áreas de agricultura familiar do agreste

paraibano, com a finalidade de investigar a seguinte hipótese: a) Além da influência dos teores de Fe e de Al, o aumento do grau de saturação do solo com o P proveniente das doses de esterco resultará no aumento do transporte de P, devido à diminuição dos sítios de adsorção.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Local do experimento e caracterização

As amostragens das áreas de estudo foram realizadas no Sítio Lajedão, município de Esperança, na mesorregião do Agreste da Paraíba, Brasil. A área é utilizada por pequenos produtores para o cultivo de milho (*Zea mays L.*), feijoeiro (*Phaseolus vulgaris L.*) e erva doce (*Foeniculum vulgare Mill.*) - (Figura 1, Tabela 1).



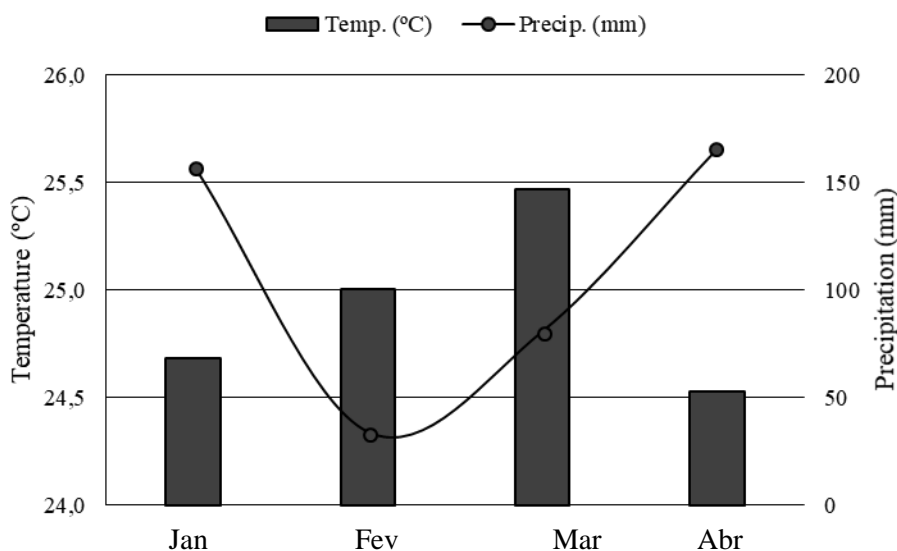
**Figura 1:** A1 e A2 - áreas adubadas nos últimos cinco anos; B1 e B2 – áreas não adubadas.

**Tabela 1:** Coordenadas geográficas das áreas de agricultura familiar de Neossolo Regolítico eutrófico adubadas (A1 e A2) e não adubadas (B1 e B2) com esterco bovino no município de Esperança - PB

Área de Estudo	Coordenadas Geográficas
A1	06°59'08.6" S, 35°52'36.2" W
A2	06°58'03.7" S; 35°51'31.8" W
B1	06°59'09.8" S; 35°52'35.6" W
B2	06°58'07.9" S; 35°51'30.3" W

Áreas A1 e A2 áreas adubadas nos últimos cinco anos, antes das coletas de solo; B1 e B2 – áreas não adubadas no ano anterior a coleta do solo.

As áreas de estudo pertencem ao tipo climático “As”, segundo a classificação climática de Köppen-Geiger (ALVARES et al., 2013), definida como clima úmido e seco tropical com estação seca, precipitação anual de 662 mm e temperatura de 25° C (Figura 2).



**Figura 2:** Temperatura média e precipitação acumulada do município de Esperança PB, Brasil, janeiro a abril de 2016. Dados obtidos em <http://www.inmet.gov.br>

O experimento foi conduzido no Laboratório de Matéria Orgânica no Centro de Ciências Agrárias (CCA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campus de Areia-PB. Nesse experimento foram utilizados solos adubados e não adubados do município de Esperança, situado na mesorregião do Agreste paraibano, em que foram selecionadas quatro áreas no Sítio Lajedão em Esperança, contendo duas áreas adubadas e duas não adubadas, apresentando teores variados de Fe e de Al.

O Sítio Lajedão (35°47'50" W e 35°52'14" S) apresenta altitude de 631 m e relevo suave ondulado a ondulado. A geologia local é constituída por suíte calcialcalina de alto

potássio Esperança (CK)-monzonito a monzogranito (CPRM, 2005). O solo das áreas experimentais foi classificado como Neossolo Regolítico Eutrófico típico, de textura arenosa a franco-arenosa (EMBRAPA, 2018).

As amostras de solo foram coletadas no início de janeiro de 2016 durante o período seco, em quatro locais independentes. Detalhes sobre o uso da terra e adubação orgânica durante os últimos 5 anos são apresentados na tabela 2.

**Tabela 2:** Preparo e uso do solo, adubação, controle de plantas invasoras e pragas, antes e após os últimos 5 anos do início do experimento

Atividades	A1	A2	B1	B2
Preparo do solo	Tração animal			
Modo de aplicação	Áreas adubadas – Incorporado entre 12 e 20 t ha <sup>-1</sup> de esterco bovino nos últimos cinco anos consecutivos, antes das coletas de solo		Só não foram adubadas no ano anterior a coleta de solo	
Preparo do solo	Gradagem e aragem; esterco colocado na cova			
Uso da terra	Milho - feijão comum - erva-doce - rotação de pousio (1 a 2 anos)			
Controle no uso e manejo do solo	Controle manual de ervas invasoras e pragas			

A1 e A2: Áreas adubadas nos últimos cinco anos, antes das coletas de solo; B1 e B2: Áreas não adubadas no ano anterior a coleta de solo

Nas duas áreas experimentais foram selecionados dois ambientes (A1 e A2: Adubadas com esterco bovino curtido, doses variando entre 12 e 20 t ha<sup>-1</sup>, durante 5 cinco anos consecutivos antes das coletas de solo e os ambientes B1 e B2, consideradas não adubadas, porque não tinham recebido adubação no ano anterior ao estudo.

Foi realizada uma amostragem aleatória sistemática simples com a fixação de dez pontos amostrais para cada área, retirando-se em cada ponto, amostras de solo deformadas na profundidade de 0-10 cm, totalizando 40 amostras.

Os dez pontos foram selecionados com base na posição do relevo (Ombro), entre as linhas de plantio e durante o florescimento pleno da cultura do Erva-doce (*Foeniculum vulgare* Mill.) rotacionada com as culturas do feijão-comum (*Phaseolus vulgaris* L.) e milho (*Zea mays* L.). As dez amostras simples de cada área foram homogeneizadas e misturadas, constituindo uma amostra composta. Após a coleta, as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de malha de 2,0 mm, realizando a caracterização físico - química. Essas amostras de solo foram também utilizadas para instalação do experimento de deslocamento miscível de P em colunas.

Para a determinação das análises físicas utilizou-se uma amostra das áreas adubadas e uma amostra das áreas não adubadas. As análises físicas foram realizadas de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo (TEIXEIRA et al., 2017) e

incluíram análise granulométrica - determinada pelo método de Hidrômetro de Boyoucos. Este método baseia-se na Lei de Stokes, ou seja, na taxa de sedimentação das partículas sólidas em água para as frações silte e argila, e peneiragem para a fração areia. As frações areia foram separadas em peneira de malha 0,053 mm de diâmetro e, em seguida, fracionadas em areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina.

Como mencionado acima, a fração argila foi separada por sedimentação e a fração silte por diferença; já a argila dispersa em água – utilizou a mesma metodologia que foi utilizada para a análise granulométrica, retirando apenas o dispersante químico; Grau de floculação – foi calculado utilizando-se a fórmula:  $GF = [(argila\ total - argila\ natural) / argila\ total] \times 100$ ; Densidade das partículas ( $D_p$ ) – foi medida pelo método do balão volumétrico que tem como base o volume de álcool gasto para completar a capacidade de um balão volumétrico de 100 mL, contendo 40 g de solo seco em estufa (TFSE); Densidade do solo ( $D_s$ ) – foi determinada pelo método da proveta que tem como base a determinação da massa de solo compactado necessário para completar o volume de uma proveta de 1000 mL; Por fim, foi obtida a Porosidade total (PT) – calculada a partir da densidade do solo e densidade das partículas pela fórmula:  $PT = (1 - D_s/D_p) \times 100$ , tabela 3 (TEIXEIRA et al., 2017).

**Tabela 3:** Propriedades físicas (n = 2) do Neossolo Regolítico eutrófico, na profundidade de 0 -10 cm em amostras adubadas e não adubadas, sob agricultura familiar, no município de Esperança-PB

Características	Unidades	A1 e A2	B1 e B2
Areia muito grossa	g kg <sup>-1</sup>	60	55
Areia grossa	g kg <sup>-1</sup>	218	213
Areia média	g kg <sup>-1</sup>	258	255
Areia fina	g kg <sup>-1</sup>	233	230
Areia muito fina	g kg <sup>-1</sup>	63	80
Areia total	g kg <sup>-1</sup>	832	833
Silte	g kg <sup>-1</sup>	134	106
Argila total	g kg <sup>-1</sup>	34	61
Argila dispersa em água	g kg <sup>-1</sup>	0	0
Classe textural		Areia Franca	Areia Franca
Grau de floculação	%	100	100
Relação silte/argila	g kg <sup>-1</sup>	3,94	1,74
Densidade do solo	g cm <sup>-3</sup>	1,43	1,49
Densidade da partícula	g cm <sup>-3</sup>	2,55	2,65
Porosidade total	%	35,29	34,34

A1 e A2: Áreas adubadas nos últimos cinco anos, antes das coletas de solo; B1 e B2: Áreas não adubadas

Nas análises químicas foram determinadas o teor de carbono orgânico total (COT) (SNYDER & TROFYMOW, 1984); pH em água e em KCl (1:2,5); P extraível com Mehlich-1 (TEIXEIRA et al., 2017); P extraível em água deionizada (sobrenadante filtrado em membrana de 0,45 µm) (OHNO & ZIBILSKIE, 1991); P total por digestão sulfúrica (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (THOMAS et al., 1967), P resina por sacos de malha com 0,5g de resina Dowex 1-8X saturada com Cl<sup>-</sup> em tubo de centrífuga contendo 1,0 g de solo (< 0,250 mm) e 25 mL de água deionizada seguida de 16 h de agitação (CAMARGO et al., 2009).

O fósforo retido na resina foi eluído com 15 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> durante 1 h, e o P nos extratos foi determinado por colorimetria (Murphy & Riley, 1962); K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> extraível com Mehlich-1 e determinado por Fotômetro de chama; H+Al extraível com Ca(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; Al extraível com KCl 1M; Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> extraíveis por KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e determinados por titulometria (Teixeira et al., 2017), Fe e Al extraídos com solução de oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup> a pH 3 e extraídos também por solução de ditionito-citrato e bicarbonato (DCB) (SCHWERTMANN, 1964) e determinados por absorção atômica de marca AGILENT, modelo 240 AA no Laboratório do Instituto Nacional do Semiárido (INSA) (Tabela 4).



**Tabela 4:** Caracterização química (n = 2) e classificação dos teores dos elementos de um Neossolo Regolítico eutrófico (CAVALCANTI et al., 2008) e Pres (TEDESCO et al., 2004), na profundidade de 0 - 10 cm em amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em áreas de agricultura familiar localizado em Esperança-PB

Características	Unidades	Adubação nos últimos 5 anos antes das coletas de solo		Sem Adubação	
		A1	A2	B1	B2
pH	1:2,5 (H <sub>2</sub> O)	8,00 – AE	8,02 – AE	7,92 – AE	7,77 – AF
	1:2,5 (KCl)	6,80 -	6,32	6,21	5,84
ΔpH		- 1,20	- 1,70	- 1,71	- 1,93
COT	mg g <sup>-1</sup>	1,42 - MB	1,32 – MB	1,40 - MB	1,75 – MB
Ca <sup>2+</sup> <sub>ex</sub>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	1,03 - B	1,16 – M	1,10 - B	1,10 – B
Mg <sup>2+</sup> <sub>ex</sub>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,35 - B	0,29 – B	0,34 - B	0,12 – B
H+Al <sup>3+</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	7,41 - A	7,45 – A	6,11 - A	9,12 – A
Al <sup>3+</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,09 - MB	0,10 – MB	1,04 - A	1,46 – A
K <sup>+</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	140,5 – MA	150,2 – MA	71,8 - A	178,9 – MA
Na <sup>+</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,72 – MB	0,72 – MB	1,67- MB	2,62 - B
P <sub>Mehlich-1</sub>	mg kg <sup>-1</sup>	49,7 – MA	54,5 – MA	45,3 - A	19,9 – B
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	mg kg <sup>-1</sup>	12,03 – B	14,45 – B	11,52 - B	6,55 – MB
P <sub>tot</sub>	mg kg <sup>-1</sup>	110	80	60	90
Pres	mg kg <sup>-1</sup>	30,315 – A	38,909 – A	21,050 – A	12,395 - M
Fe <sub>(ox)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,307	0,165	0,287	0,267
Al <sub>(ox)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,522	0,317	0,316	0,061
Fe + Al <sub>(ox)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,829	0,482	0,603	0,328
Fe <sub>(DCB)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,511	0,494	0,781	1,33
Al <sub>(DCB)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,319	0,311	0,489	0,736

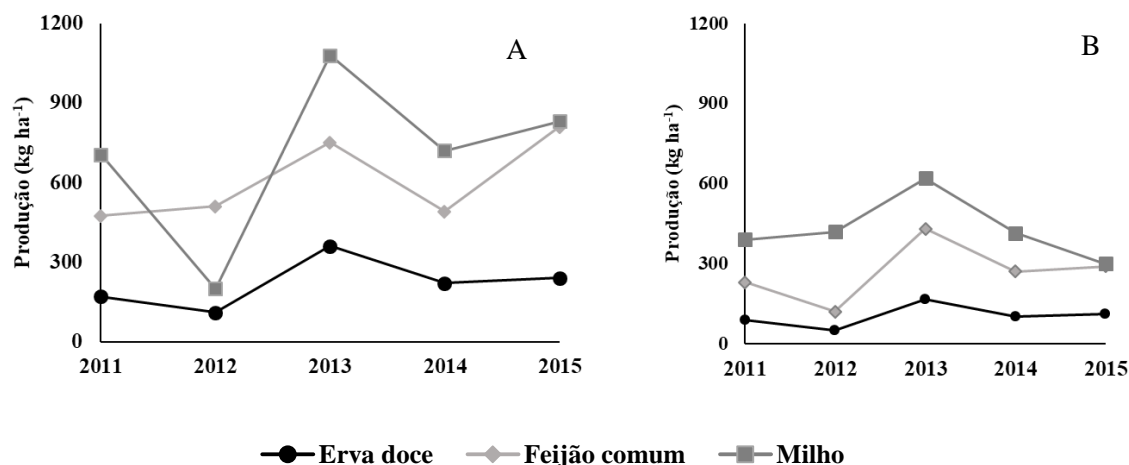
A1 e A2 – Áreas adubadas nos últimos cinco anos antes das coletas de solo; B1 e B2 – Áreas não adubadas. COT- carbono orgânico total; P Mehlich-1- fósforo extraível por Mehlich-1; P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> -fósforo extraível por água; P<sub>tot</sub> – fósforo total; Pres – fósforo extraível por resina; Fe<sub>ox</sub>- ferro extraído por oxalato; Alox- alumínio extraído por oxalato; Fe<sub>(DCB)</sub>- ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Al<sub>(DCB)</sub> - alumínio extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. AE (alcalinidade elevada); AF (Alcalinidade fraca); MB (teores muito baixos); B ( teores baixos); M (teores médios ) e A (teores altos);

No período de 2011 à 2015, foram aplicados todos os anos doses de esterco bovino curtido, que variaram entre 12 e 20 t ha<sup>-1</sup>, cuja a caracterização química encontra-se na (Tabela 5). O esterco foi aplicado na superfície do solo e posteriormente incorporado na camada de 0-20 cm, dois meses antes da semeadura.

**Tabela 5:** Caracterização química do esterco bovino curtido (n = 2)

Amostra	N (g kg <sup>-1</sup> )	K (g kg <sup>-1</sup> )	C (g kg <sup>-1</sup> )	P (g kg <sup>-1</sup> )	C/P (g kg <sup>-1</sup> )	C/N (g kg <sup>-1</sup> )
Esterco Bovino	4,78	48,03	67,39	1,04	65,11	14,09

O rendimento de colheita dos últimos 5 anos estão presentes na Figura 3A e B.



**Figura 3:** Produtividade da colheita de erva-doce, feijoeiro comum e milho em solo adubado nos últimos 5 anos consecutivos (A), não adubado no ano anterior à coleta de solo (B).

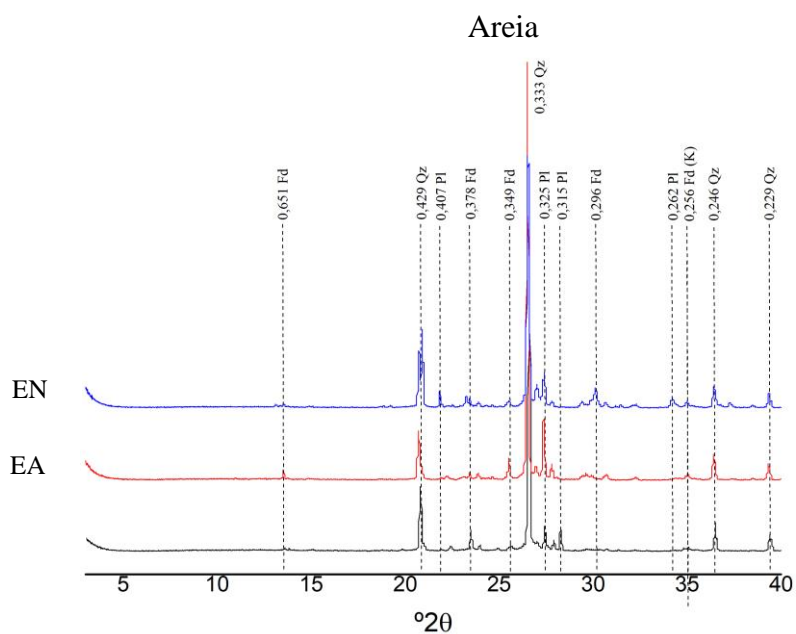
### 2.2.1 Análise Mineralógica: Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de difratometria de Raios-X (DRX) foram realizadas no Instituto Nacional do Semiárido (INSA) em Campina Grande-PB e na Universidade Federal Rural de Pernambuco, Campus Garanhuns-PE.

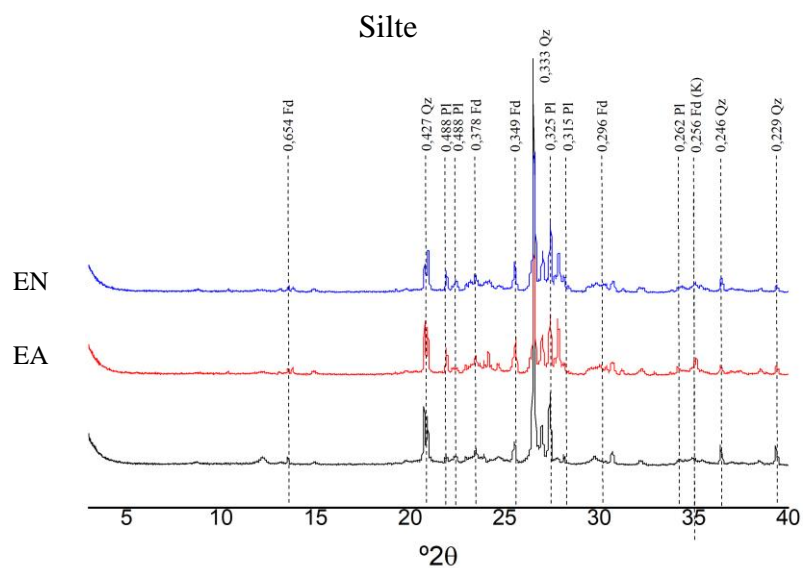
A matéria orgânica das amostras foi eliminada com hipoclorito de sódio e a desferrificação foi realizada pelo método ditionito-citrato de sódio-bicarbonato de sódio (MEHRA & JACKSON, 1960). A fração areia foi separada por peneiramento, enquanto que sedimentação e sufonamento seguido de centrifugação foram utilizados para separar as frações silte e argila (MEHRA & JACKSON, 1960; TEIXEIRA et al., 2017).

A identificação dos minerais da fração areia e silte foi realizada em lâminas em pó, enquanto os argilominerais foram identificados a partir de lamina orientadas de acordo com os seguintes tratamentos: i) K em temperatura ambiente (25°C) e K aquecido em 350°C e 550°C; ii) Mg<sup>2+</sup> em temperatura ambiente (25°C) e Mg<sup>2+</sup> solvatada com etileno glicol (EG). Os difratogramas foram obtidos numa escala de 3 a 70°2θ para a fração areia e silte e de 5 a 45°2θ para a fração argila, ambos com velocidade angular do

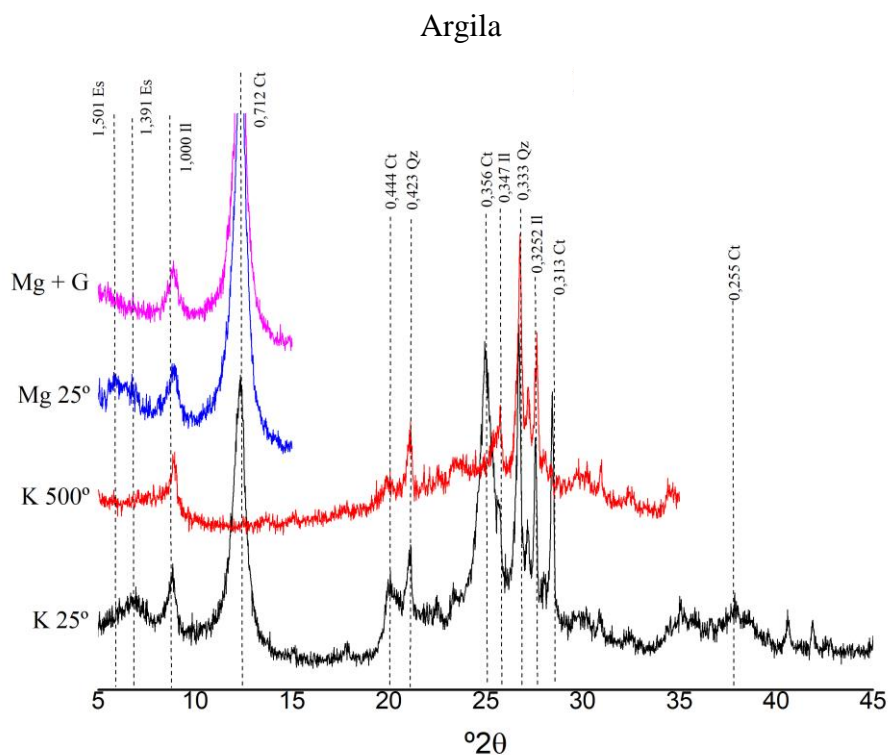
goniômetro de  $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$  com passo de 0,01s. O difratômetro utilizado é da marca Bruker, modelo D2 Phaser, operando com radiação  $K\alpha$  de cobre, 30 kV e 15 mA (Figuras 4, 5 e 6).



**Figura 4:** Difractometria de Raios - X da fração areia de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada); Fd: feldspato; Qz: quartzo; Fd (K): feldspato potássico e plagioclásio.



**Figura 5:** Difratometria de Raios - X da fração Silte de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada); Qz: quartzo; Fd (K): Feldspato potássico; Pl : Plagioclásio.



**Figura 6:** Difratometria de Raios - X da fração argila de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada); Es: Esmectita; Il: Ilita; Ct: Caulinita; Qz: quartzo.

## 2.2. Ensaio de deslocamento móvel de fósforo

### Preenchimento das colunas com solo

O ensaio foi conduzido no Laboratório de Matéria Orgânica do Solo, DSER/UFPB/Areia-PB. O conjunto de transporte de íons era composto por colunas de acrílico com 2,56 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento, sendo as bases de PVC constituídas internamente com anel de borracha para garantir perfeita vedação do sistema. Na extremidade superior e inferior da coluna colocou-se uma chapa de latão perfurada com 3 mm de espessura (orifícios com diâmetro de 2 mm) e, em seguida, um filtro de nylon para impedir a perda do solo durante a realização do ensaio (Figura 7).



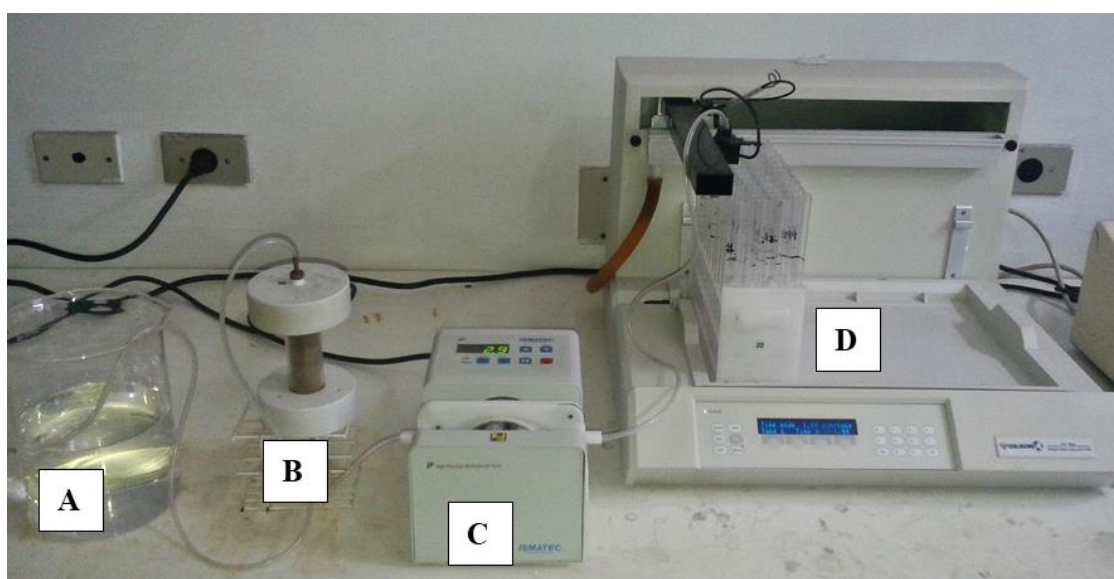
**Figura 7:** Preparo das colunas antes de preencher com o solo

O conjunto composto por coluna e base inferior foi pesado antes e após o preenchimento com o solo adubado e não adubado, para a determinação da densidade do solo. O preenchimento das colunas foi realizado acondicionando o solo na coluna em camadas de aproximadamente 2 cm, levemente compactadas com bastão de vidro (Figura 8).



**Figura 8:** Preenchimento da coluna com o solo

As colunas foram preparadas em duplicatas. Após o solo estar acondicionado na coluna, foi iniciado o processo de saturação ascendente muito lento, em torno de 24 horas, de forma a expulsar todo o ar dos poros até atingir os 10 cm da coluna de solo, com uma solução salina de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) à 0,001 M. Após um período de contato de 24 horas, iniciou-se o processo de deslocamento miscível, de forma descendente, utilizando-se bomba peristáltica IPC Ismatec, com 8 canais. Essa por sua vez, encontrava-se, conectada por capilares à extremidade superior da coluna utilizando-se uma solução salina com vazão média de  $2,90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (Figura 9).



**Figura 9:** Ensaio do deslocamento miscível de fósforo. A - Solução salina de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{KCl}$  0,001M; B - coluna acrílica preenchida com solo; C - bomba peristáltica IPC Ismatec; D - coletor de fração.

O efluente foi coletado em alíquotas com tempo pré-fixado, utilizando-se um coletor de frações automático Gilson FC206. O fósforo coletado (Pw) foi quantificado por colorimetria (MURPHY & RILEY, 1962).

Para cada coluna foram quantificados os seguintes parâmetros: densidade do solo ( $\rho_s$ ) e de partículas ( $\rho_p$ ), volume de poros ( $V_p$ ), porosidade ( $\varepsilon$ ), vazão (Q), fluxo (q), e, velocidade média da solução nos poros (v) (APÊNDICE 1). O volume de poros ( $V_p$ ), foi determinado de acordo com a seguinte equação:

$$V_p = V_c * \varepsilon = \pi r^2 h \left( 1 - \frac{\rho_s}{\rho_p} \right) \quad (1)$$

Em que:  $V_p$  - o volume de poros do solo na coluna [ $L^3$ ];  $V_c$  - o volume da coluna [ $L^3$ ];  $\varepsilon$  - a porosidade [ $L^3 L^{-3}$ ];  $r$  - o raio interno da coluna [L];  $h$  - a altura de solo na coluna [L];  $\rho_s$  - a densidade do solo [ $M L^{-3}$ ]; e  $\rho_p$  - a densidade das partículas [ $M L^{-3}$ ].

A vazão (Q) foi calculada por meio da relação:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (2)$$

em que: Q a vazão [ $L^3 T^{-1}$ ], V o volume da solução [ $L^3$ ] e t o tempo [T].

O fluxo, q [ $L T^{-1}$ ] foi calculado por meio da relação:

$$q = \frac{Q}{A} \quad (3)$$

Sendo A a seção transversal da coluna igual a  $5,14 \text{ cm}^2$ .

A velocidade média da água nos poros, v ( $L T^{-1}$ ), foi determinada por meio da relação:

$$v = q/\varepsilon \quad (4)$$

### 2.3. Análise estatística

A normalidade dos dados foi avaliada pelo teste de Shapiro-Wilk. Os dados foram transformados em  $\ln(x)$  e apresentados nos gráficos e tabelas em escala real. Para investigar as diferenças existentes entre as perdas de fósforo e as propriedades químicas e físicas dentro de cada manejo adotado, foi empregada uma ANOVA one-way, com a

finalidade de investigar o deslocamento vertical de P entre os diferentes locais de coleta e usos de esterco bovino curtido. Os resultados foram apresentados em *box-plot* (média, mediana, desvio padrão, primeiro e terceiro quartil).

Considerando a variabilidade existente entre as perdas de P entre as áreas adubadas e não adubadas estudadas foi empregada a análise de componentes principais. Para a realização do teste de normalidade, transformação dos dados, ANOVA (one-way), box-plots e análises de componentes principais foram usados os pacotes “stats”, “ggplot 2”, e “vegan” do software livre R studio (R Core Team 2018).



#### **2.4. Elaboração de equações dos diferentes extratores de P usados para obter perda de P no solo**

Foram testados diferentes modelos (p. ex., linear, exponencial, logarítmico e polinomial) para estimar as relações existentes entre os diferentes extratores de P empregados. Para tanto, foi empregado o procedimento “stepwise” e regressão múltipla para determinação dos valores de  $r^2$ ,  $F$  e  $p$ . Ao final foi selecionado o modelo que apresentou valor de  $p < 0,05$  e melhor  $r^2$ . Para gerar cada modelo foram utilizados 80 % da base de dados, sendo os 20 % restantes utilizados para validação de cada equação. Para o procedimento “stepwise” e as regressões múltiplas foram empregados os pacotes “Hmisc”, “psych” e “car” do software livre R (R Core Team 2018).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Teores de P extraído por diferentes extratores ( $P_{res}$ ; $P_{mehlich-1}$ ; $P_{H_2O}$ )

No presente estudo os valores médios de P (RTA) das áreas adubadas (A1 e A2) variaram de 30,2 e de 38,7 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Nas áreas não adubadas (B2 e B1) variaram de 12,4 e de 21,8 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 6).

Esses valores foram inferiores quando comparados com os teores de P extraídos com Mehlich-1, que variaram de 49,6 e de 54,5 mg kg<sup>-1</sup> para as áreas A1 e A2, respectivamente de 19,9 e de 45,3 mg kg<sup>-1</sup> para as áreas B2 e B1, essa diferença de P é em razão do manejo que na área B1 foi intenso, enquanto esse menor valor de P Mehlich-1 para B2, ocorreu em razão dessa área ter passado um ano em pousio, pois só não foi adubada no ano anterior a coleta do solo. Enquanto os teores de P do solo, extraído com H<sub>2</sub>O ( $P_{H_2O}$ ) variaram para as áreas A1 e A2 de 12,0 à 14,4 mg kg<sup>-1</sup> e para B2 e B1, variaram de 6,5 e de 11,6 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 6).

A eficiência da resina de troca aniônica (RTA) vem sendo discutida por vários pesquisadores (STEINER et al., 2012; ARRUDA et al., 2015), em virtude da mesma simular a absorção de P pelas raízes e por não alterar o pH da solução do solo no momento da extração, além de corrigir ou minimizar (sub)superestimativas dos teores reais que o solo apresenta de P.

Apesar desses altos teores de  $P_{Mehlich-1}$ , de acordo com os teores de  $P_{H_2O}$  nota-se que a disponibilidade do P para a planta é mínima, pois grande parte desse fósforo pode está complexado nos colóides do solo (NOVAIS; SMITH, 1999).

Portanto, entre os extratores de P Mehlich-1 e Resina de Troca Aniônica, a melhor extração de P foi pelo método da Resina, próximos a faixa de maior disponibilidade do nutriente para as plantas. Entretanto, a extração por Mehlich-1, que faz uso de soluções ácidas, com pH em torno de 2,0 favorece os desequilíbrios das formas disponíveis de P no solo, superestimando seus níveis na solução do solo (ARRUDA, LANA & PEREIRA (2015).

**Tabela 6:** Teores de P extraído com Mehlich-1 (P<sub>ext</sub>), com resina de troca aniônica (P<sub>res</sub>) e extraível com água (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) (n = 2) de um Neossolo Regolítico, na profundidade 0 -10 cm do município de Esperança - PB

Fósforo do solo	A1	A2	B1	B2
P resina (mg kg <sup>-1</sup> )	30,19	38,70	21,8	12,35
P Mehlich-1 (mg kg <sup>-1</sup> )	49,58	54,45	45,32	19,95
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	12,00	14,36	11,58	6,55

Foi observado que os teores de P extraídos por Mehlich-1 (mg kg<sup>-1</sup>) foram 39% e 52% a mais do que o P extraído com resina de troca aniônica (mg kg<sup>-1</sup>), nas áreas adubadas A1 e A2, respectivamente. Nas áreas não adubadas a diferença entre as extrações foram ainda maiores (B1 38% e B2 292%).

Na comparação entre o P Mehlich-1 e o extraível em água as diferenças foram bem maiores para o P extraído com Mehlich-1, na ordem de 76%; 74%; 67% e 59% para as áreas A1, A2, B1 e B2, respectivamente (Tabela 6).

A diferença entre os métodos P<sub>res</sub> e P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> foram na ordem 60%; 63%; 47% e 15% para as áreas A1, A2, B1 e B2, (Tabela 6), respectivamente, com maiores valores obtidos para o P-resina. Observa-se a seguinte ordem de extração P: Mehlich-1 > resina de troca aniônica > P<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub>.

### 3.2. Estimativa da lixiviação de P no solo através de equações lineares obtidas por diferentes extratores de P

A lixiviação de P do solo apresentou correlação significativa com o teor de P quantificado pelos diferentes extratores. A perda de P do solo apresentou maior correlação com o P (H<sub>2</sub>O) ( $r^2 = 0,94$ ) quando comparado com os extratores Mehlich-1 ( $r^2 = 0,86$ ) e resina ( $r^2 = 0,84$ ) (Tabela 7).

**Tabela 7:** Equações lineares para estimar a perda de P por lixiviação com uma solução salina KCl + CaCl<sub>2</sub> 0,001 M, em Neossolo Regolítico, na profundidade de 0 - 10 cm, correlacionada com o P extraído por mehlich – 1, H<sub>2</sub>O e resina de troca aniônica ( N = 1600)\*

Model	F value	P value	Adj-R-Squared
$P_{\text{lix}} = 2,1877P_{\text{mehlich}} - 5,9632$	$F_{1,38} = 234,5$	$P < 0,001$	0,86
$P_{\text{lix}} = 10,6423P_{\text{H2O}} - 31,7812$	$F_{1,38} = 626,2$	$P < 0,001$	0,94
$P_{\text{lix}} = 2,9359P_{\text{res}} + 11,3653$	$F_{1,38} = 210,1$	$P < 0,001$	0,84

\*número de interações geradas pelo R;  $P_{\text{lix}}$  - P lixiviado (mg L<sup>-1</sup>);  $P_{\text{mehlich}}$  - Pextraível com Mehlich-1 (mg kg<sup>-1</sup>);  $P_{\text{H2O}}$  - P extraível com água (mg kg<sup>-1</sup>) e  $P_{\text{res}}$  - P resina de troca aniônica (mg kg<sup>-1</sup>).

Na determinação do deslocamento miscível, a lixiviação de P apresentou um aumento crescente em função dos teores de P (H<sub>2</sub>O) (Tabela 6), com valores que variaram de 85,7 (A1) à 128,8 mg kg<sup>-1</sup> (A2), e de 40,4 (B2) à 91,7 (B1) mg kg<sup>-1</sup>. Isso era esperado, uma vez que em solos arenosos, por apresentarem elevada macroporosidade, baixos teores de matéria orgânica e a mineralogia constituída predominantemente por minerais primários como quartzo, feldspatos e a própria caulinita que apresentam cargas dependentes de pH (Figuras 4 e 5), que favorecerem maior taxa de lixiviação do fosfato.

Resultados similares foi encontrado por Azevedo et al. (2018), que avaliando a mobilidade de P em um Neossolo Regolítico, observou que houve uma interação de P com a matriz do solo, embora o solo tivesse uma textura arenosa, com a predominância de quartzo e feldspatos nas camadas de 0 à 20 cm, favoreceram a uma maior taxa de lixiviação do fosfato.

De acordo com as tabelas 4 e 7, os maiores teores de P lixiviado tanto nas áreas adubadas como não adubadas foram os que apresentaram maior teor de P Mehlich-1. Isto ocorre, pelo fato do Mehlich-1 agir no solo por dissolução ácida, solubilizando em ordem decrescente de efetividade as formas de P ligadas a Fe e Al (CORREA & HAAG, 1993; SANTOS et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2015).

A lixiviação de fósforo nas áreas adubadas e não adubadas também esteve relacionada com os valores de ΔpH e da carga líquida das partículas que apresentaram cargas predominantemente negativas (Tabela 4), com baixo teores de Fe e de Al.

Isso ocorreu em consequência do uso de resíduos orgânicos na superfície do solo que pode afetar o PCZ do solo, devido a matéria orgânica diminuir a sorção específica do fosfato pelos óxidos de ferro e alumínio, apresentando cargas negativas, que favorecem o aumento da CTC e diminuição do PCZ do solo, inibindo a sorção de ânions e

estimulando a sorção do próprio fosfato em forma mais lábil e muitas vezes mais solúveis (GUPPY et al., 2005).

### **3.3. Efeitos da utilização do esterco bovino a longo prazo nas propriedades físicas de um Neossolo Regolítico Eutrófico**

Os resultados da anova (one-way) mostraram diferenças significativas entre os locais estudados para areia muito grossa (AMG) ( $F_{1,38} = 17,15$ ,  $P < 0,001$ ), areia grossa ( $F_{1,38} = 24,01$ ,  $P < 0,001$ ), areia muito fina ( $F_{1,38} = 32,96$ ,  $P < 0,001$ ), silte ( $F_{1,38} = 23,73$ ,  $P < 0,001$ ), argila ( $F_{1,38} = 14,18$ ,  $P < 0,001$ ), relação silte /argila ( $F_{1,38} = 29,35$ ,  $P < 0,001$ ), densidade do solo ( $F_{1,38} = 32,96$ ;  $P < 0,001$ ) e densidade de partículas do solo ( $F_{1,38} = 24,10$ ;  $P < 0,001$ ). Não houve diferença para areia média ( $F_{1,38} = 1,13$ ,  $P = 0,7332$ ), areia fina ( $F_{1,38} = 0,92$ ,  $P = 0,8123$ ) e porosidade do solo ( $F_{1,38} = 0,57$ ,  $P = 0,9202$ ) entre as áreas avaliadas.

O uso de resíduos orgânicos para fins agrícolas é uma estratégia eficaz para aumentar a quantidade de nutrientes no desenvolvimento e na produção vegetal (LÓPEZ-RAYO et al., 2016).

Na presente pesquisa, não foi observado variação entre as áreas adubadas e não adubadas quanto a porosidade total, densidade da partícula e carbono orgânico total, pois nas áreas adubadas a porosidade total (Pt) foi de 35,29%, a Dp foi de 2,55 cm<sup>3</sup> e os teores de COT variaram de 1,42 e de 1,32 mg g<sup>-1</sup>, enquanto nas áreas não adubadas o Pt foi de 34,34%, (Dp é 2,65 g cm<sup>-3</sup> e os teores de COT variaram de 1,40 e de 1,75 mg g<sup>-1</sup>).

Ao investigar os efeitos a longo prazo de diferentes resíduos orgânicos sobre os parâmetros físicos do solo observaram que a adubação orgânica aumentou tanto a porosidade total como a porosidade absoluta, enquanto a densidade média de partículas diminuiu linearmente com o aumento do teor de CO no solo (LEKFELDT et al., 2017).

A presença de argila no Neossolo Regolítico do presente estudo foi considerada baixa, variando em torno de 34 à 61 g kg<sup>-1</sup>, com baixos teores de óxidos de ferro para as áreas adubadas A1 e A2 (Fe<sub>(ox)</sub> variando de 0,307 e de 0,165 mg g<sup>-1</sup>) e alumínio (Al<sub>(ox)</sub>, variando de 0,522 e de 0,317 mg g<sup>-1</sup>). Já para as áreas não adubadas B1 e B2 (Fe<sub>(ox)</sub> variando de 0,287 e de 0,267 mg g<sup>-1</sup>) e alumínio (Al<sub>(ox)</sub>, variando de 0,316 e de 0,061 mg g<sup>-1</sup>) que são capazes de reter o P, influenciando assim na lixiviação.

Estes dados de óxidos de Fe e Al corroboram com os valores encontrado por Azevedo et al., 2018, que em seu estudo apresentou valores de 0,110 mg g<sup>-1</sup> de Fe<sub>(ox)</sub> e

0,120 mg g<sup>-1</sup> de Al<sub>(ox)</sub>, mesmo em pequenas quantidades, influenciaram a adsorção de P, de um Neossolo Regolítico Eutrófico, localizado no Agreste paraibano. Portanto estes resultados, são similares com a presente pesquisa, por se tratar de solos semelhantes, adubação com esterco bovino, considerando a aplicação de 8 mg ha<sup>-1</sup>, condições ambientais idênticas e por apresentar pequenas quantidades de óxidos de Fe e Al, que influenciaram a adsorção de P.

Já para o solo agrícola altamente intemperizado foi observado que os altos teores de óxidos de Fe e Al, e de matéria orgânica, não afetaram a adsorção de P, devido a própria matéria orgânica competir pelos mesmos sítios de sorção de P (ABDALA et al., 2015).

Os maiores teores de areia muito grossa, areia grossa, silte e relação silte / argila foram encontrados no A1 e A2, adubadas, enquanto B1 e B2, não adubadas, apresentaram os maiores teores de areia muito grossa, argila, densidade do solo e densidade de partículas do solo. Não encontrou-se diferenças significativas entre a utilização de esterco bovino a longo prazo na área (A1) e na área não adubada (B1) para todas as propriedades físicas do solo (Tabela 8).

**Tabela 8:** Propriedades físicas (n = 2) de um Neossolo Regolítico Eutrófico das áreas adubadas e não adubadas. Os valores exibidos são dados com médias ± Desvio Padrão (N = 1600)\*

Propriedades físicas do solo	A1	A2	B1	B2
Areia muito grossa	59,6 ± 1,57 a	54,7 ± 1,25 b	59,8 ± 1,31 a	55,1 ± 1,19 b
Areia grossa	218,2 ± 1,54 a	211,9 ± 2,64 b	219,1 ± 2,92 a	212,4 ± 4,99 ab
Areia média	255,4 ± 9,82 a	255,5 ± 4,27 a	257,4 ± 1,71 a	255,3 ± 2,66 a
Areia fina	235,8 ± 10,32 a	230,5 ± 3,68 a	234,7 ± 6,49 a	231,1 ± 7,26 a
Areia muito fina	62,9 ± 3,54 b	80,4 ± 1,07 a	61,5 ± 1,71 b	79,9 ± 1,66 a
Silte	134,2 ± 1,31 a	106,5 ± 1,26 b	133,9 ± 4,65 a	105,7 ± 2,83 b
Argila	33,9 ± 1,19 b	60,5 ± 1,08 a	33,6 ± 1,89 b	60,5 ± 1,58 a
Silte/Argila	3,96 ± 0,14 a	1,69 ± 0,21 b	3,99 ± 0,30 a	0,79 ± 0,11 c
Densidade do solo	1,42 ± 0,01 b	1,48 ± 0,05 a	1,42 ± 0,02 b	1,49 ± 0,01 a
Densidade da partícula	2,54 ± 0,01 b	2,64 ± 0,01 a	2,54 ± 0,01 b	2,64 ± 0,02 a
Porosidade	42,26 ± 3,19 a	44,19 ± 1,90 a	43,12 ± 2,93 a	43,93 ± 1,38 a

\*número de interações geradas pelo R; Letras diferentes representam diferenças estatísticas significativas (p < 0,05) entre os locais estudados, após a análise de variância (one-way) e foi utilizado o teste de Bonferroni para comparações gerais.

### 3.4. Propriedades químicas na disponibilidade de P

Os efeitos a longo prazo do uso de esterco bovino sobre as propriedades químicas de um Neossolo Regolítico variaram entre os tratamentos estudados. Os dados da anova evidenciaram um efeito significativo da utilização do esterco em relação ao pH do solo ( $F_{1,38} = 31,35$ ,  $P < 0,001$ ), aos teores de P Mehlich-1 ( $F_{1,38} < 24,01$ ,  $P = 0,001$ ), P H<sub>2</sub>O ( $F_{1,38} = 32,96$ ,  $P < 0,001$ ), P resina ( $F_{1,38} = 23,73$ ,  $P < 0,001$ ), Al<sup>3+</sup> ( $F_{1,38} = 31,35$ ,  $P < 0,001$ ), Fe<sub>(ox)</sub> ( $F_{1,38} = 39,71$ ,  $P < 0,001$ ), Al<sub>(ox)</sub> ( $F_{1,38} = 24,10$ ,  $P < 0,001$ ), Fe<sub>(dit)</sub> ( $F_{1,38} = 23,12$ ,  $P < 0,001$ ), Al<sub>(dit)</sub> ( $F_{1,38} = 12,16$ ,  $P < 0,001$ ) e perdas de P no solo ( $F_{1,38} = 28,85$ ,  $P = 0,001$ ).

Os valores de pH do presente trabalho, nas áreas A1 e A2 apresentaram pH igual à 8,0, enquanto para as áreas B1 e B2, o pH variaram de 7,91 e de 7,78 (Tabela 9), indicando baixos teores de H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>. A adubação orgânica nas amostras de solo A1 e A2, resultaram em uma rápida decomposição da matéria orgânica afetando o PCZ do solo, em virtude do clima e do tipo de solo favorecerem a rápida decomposição deste adubo, por isso que os teores de carbono foram muito baixo. A adição do ânion fosfato ao solo através da adubação orgânica, bloqueou os sítios de adsorção, permanecendo as cargas positivas e aumentando a CTC do solo devido a adsorção específica nas superfícies dos óxidos.

**Tabela 9:** Propriedades químicas (N = 2) do Neossolo Regolítico eutrófico. Os valores exibidos são dados com médias  $\pm$  Desvio Padrão (N = 1600)\*

Propriedades químicas do solo	A1	A2	B1	B2
pH $H_2O$ (1:2,5)	8,01 $\pm$ 0,11 a	8,02 $\pm$ 0,01 a	7,91 $\pm$ 0,01 b	7,78 $\pm$ 0,03 c
P Mehlich-1 (mg kg <sup>-1</sup> )	49,58 $\pm$ 0,65 b	54,45 $\pm$ 0,61 a	45,32 $\pm$ 0,54 c	19,95 $\pm$ 0,19 d
P $H_2O$ (mg kg <sup>-1</sup> )	12,00 $\pm$ 0,02 b	14,36 $\pm$ 0,23 a	11,58 $\pm$ 0,71 b	6,55 $\pm$ 0,02 c
P resina (mg kg <sup>-1</sup> )	30,19 $\pm$ 0,51 b	38,70 $\pm$ 0,33 a	21,8 $\pm$ 0,93 c	12,35 $\pm$ 0,12 d
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,08 $\pm$ 0,01 c	0,10 $\pm$ 0,01 c	1,05 $\pm$ 0,06 b	1,45 $\pm$ 0,01 a
Fe <sub>ox</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,30 $\pm$ 0,01 a	0,17 $\pm$ 0,01 c	0,26 $\pm$ 0,04 b	0,27 $\pm$ 0,01 b
Al <sub>ox</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,53 $\pm$ 0,01 a	0,32 $\pm$ 0,01 b	0,32 $\pm$ 0,01 b	0,06 $\pm$ 0,01 c
Fe <sub>DCB</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,51 $\pm$ 0,01 c	0,49 $\pm$ 0,02 c	0,78 $\pm$ 0,03 b	1,34 $\pm$ 0,04 a
Al <sub>DCB</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	0,31 $\pm$ 0,04 c	0,31 $\pm$ 0,01 c	0,49 $\pm$ 0,04 b	0,74 $\pm$ 0,01 a
P <sub>lix</sub> (mg kg <sup>-1</sup> )	85,71 $\pm$ 0,51 c	128,83 $\pm$ 0,64 a	91,69 $\pm$ 1,73 b	40,38 $\pm$ 0,58 d

\*número de interações geradas pelo R ; Letras diferentes representam diferenças estatísticas significativas (p < 0,05) entre os locais estudados, após a análise de variância (one-way) e teste de Bonferroni utilizou para comparações gerais. Fe e Al (ox) – Ferro e Alumínio extraído com oxalato de amônio; Fe e Al(dit) – Ferro e Alumínio extraído com ditionito, bicarbonato e citrato; P<sub>lix</sub> – fósforo lixiviado.

Estudo desenvolvido por Galvão e Salcedo (2008) relatam que a aplicação de resíduos orgânicos (esterco bovino) promovem incremento ou aumento do pH do solo, corroborando assim, com os dados do presente estudo.

A maior ou menor adsorção de P, foi determinado pelo pH do solo. As amostras de solos das áreas adubadas A1, A2 e B1, B2 não adubadas apresentaram valores de pH do solo na faixa de alcalinidade mediana (pH >7), conseqüentemente um menor ponto de carga zero (PCZ), predominando as cargas negativas nas superfícies das partículas do solo e atividade do ânion  $HPO_4^{2-}$ . O valor do PCZ diminuiu conforme o aumento da adsorção e redução na dessorção de P (BARROW et al., 2017).

Mesmo apresentando pH alcalino não ocorreu a precipitação de P, pois, de acordo com a tabela 4, os teores de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  são baixos, ocorrendo influência dos teores de óxidos de Fe e de Al na sorção de P. As amostras de solos do presente estudo, não apresentaram minerais carbonáticos (Figuras 4, 5 e 6), o que indica pouca adsorção de P com esses minerais. Mesmo nesses valores de pH, os óxidos ainda encontram-se protonados. Outro fator importante na diminuição da adsorção de fosfato é a matéria



orgânica que competi pelos mesmos sítios de sorção de fósforo, deixando o P mais dessorvido (BARROW & DEBNATH, 2015).

As amostras de Neossolos Regolíticos do presente estudo apresentaram pH alcalino para ambas as áreas, dados estes que não corroboraram com os trabalhos de (ARRUDA, 2017 e DUARTE, 2013) mesmo trabalhando com a mesma classe de solo, os valores de pH foram de acidez mediana (5,6 - 5,8).

Avaliando os efeitos do pH na absorção de fosfato do solo, observaram que a disponibilidade de fosfato encontraram-se em pH entre 6 e 7, em pH muito baixo, devido à presença de óxidos de Fe e Al, o fósforo encontra-se adsorvido, tornando-se indisponível para as plantas, enquanto em pH muito alcalino (7 e 8), o fósforo pode estar precipitado com o  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  (BARROW et al., 2017).

Notou-se que o maior pH, maiores teores de P mehlich-1, água, resina e perdas de P do solo ocorreu na A2, onde foi utilizado ao longo de 5 anos nessa área esterco bovino, enquanto os valores mais baixos para essas variáveis foram encontrados no B2. Já para o  $\text{Al}^{3+}$  trocável, e teores de Fe e Al ditionito, os maiores valores corresponderam ao B2 (Tabela 9).

Os valores de Fe e  $\text{Al}_{(\text{DCB})}$  e  $\text{Al}_{(\text{OX})}$  apresentados no presente estudo influenciaram as perdas de fósforo, pois as áreas A1 e A2 foram as áreas que obtiveram a maior lixiviação de fósforo (85,7 à 128,8  $\text{mg kg}^{-1}$ ), devido os baixos teores de óxidos de Fe e Al, enquanto B1 e B2 ocorreu uma menor lixiviação de P (91,6 à 40,4  $\text{mg kg}^{-1}$ ) cujos teores de óxidos de Fe e Al apresentaram mais altos, indicando uma maior adsorção de P (Tabela 9). A adsorção de P está diretamente ligado aos teores de óxidos de ferro e alumínio em solos tropicais (FINK et al., 2014; BARBIERI et al., 2014).

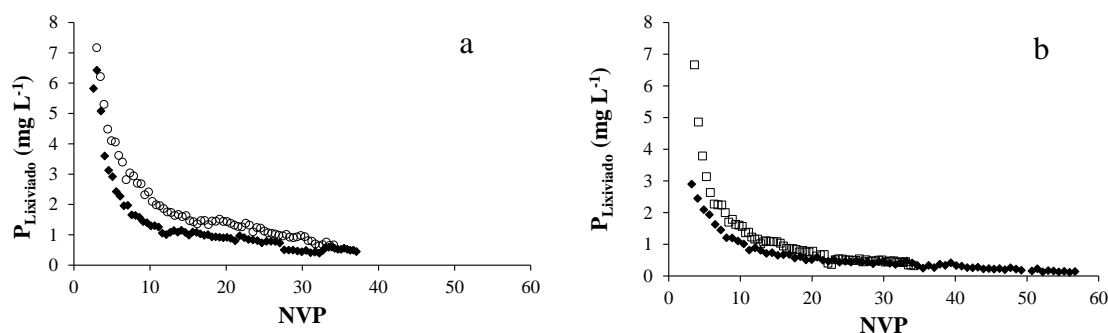
Estudos têm mostrado que em solos com teores semelhantes de óxidos de ferro e alumínio, os elevados teores de P adsorvido estão associados às formas de baixa cristalinidade, indicando que nesta condição o grau de cristalinidade determina a adsorção de P (BARBIERI et al. 2014; FINK et al., 2016).

### **3.5. Efeitos da utilização de esterco bovino no deslocamento vertical de P em um Neossolo Regolítico Eutrófico**

O ensaio de deslocamento miscível apresentou diferenças significativas na lixiviação de P entre as áreas estudadas (Figura 10 a e b). Foi observado que a maior parte do P removido durante o ensaio de lixiviação ocorreu até 20 Vp (volumes de poros), o

que correspondeu mensalmente à 40 mm de lâmina d'água no município de Esperança-PB.

A precipitação média anual do município é de 662 mm estimando-se que esse volume de água pode remover parte do P presente na camada 0 – 10 cm em um ano. Logo após os 10 Vp ocorre a redução do deslocamento miscível de P, para ambas as áreas.



**Figura 10:** a, b: Lixiviação de fósforo ( $n = 2$ ) em um Neossolo Regolítico eutrófico em áreas adubadas (a) A1 (◆) e A2 (○) e (b) B1 (◆) B2 (□) - áreas não adubadas. NVP – número de volumes de poros.

O deslocamento vertical de P além do alcance das raízes, ocorre em consequência do seu acúmulo no solo. Este fato, além de representar uma perda econômica para o agricultor, pode tornar-se um problema ambiental devido à possível contaminação de águas subterrâneas (GALVÃO et al. 2008; LEE & AO, 2013; BOL et al., 2016).

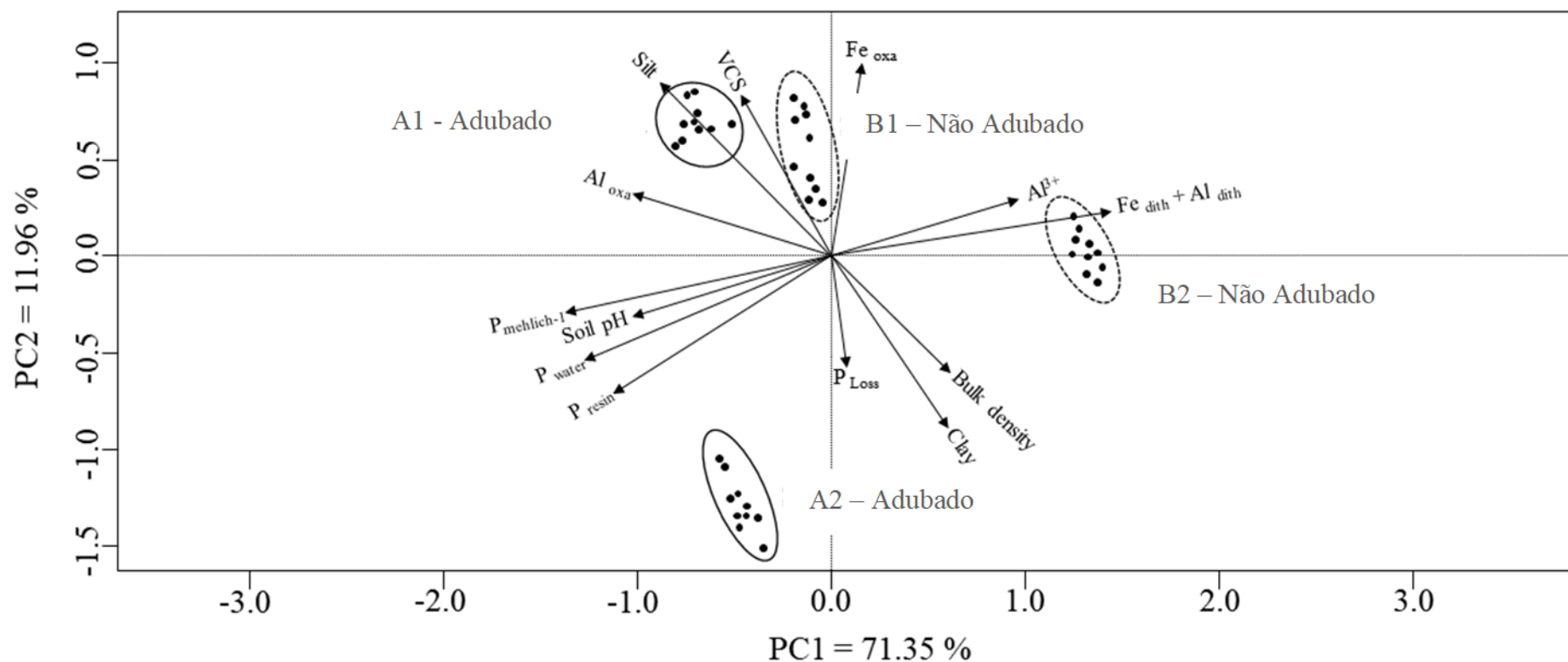
Nas amostras de solo que aplicou esterco durante cinco anos antes da coleta das amostras, observou-se uma perda elevada de fósforo no solo ( $> 6,0\ mg\ L^{-1}$ ). Estudos mostraram que adubação a longo prazo com esterco pode promover mudanças na adsorção do fósforo, influenciando seu deslocamento vertical (DEL CAMPILLO et al., 1999; SILVA & MENEZES, 2007; OJEKAMI et al., 2011; ABDALA et al., 2012; BHATTACHARYYA et al., 2015).

No presente estudo foram encontradas diferenças significativas no deslocamento vertical de P entre as áreas que receberam esterco bovino A1 e A2, quando comparadas as áreas não adubadas (B1 e B2) (Tabela 9).

Na comparação entre as áreas não adubadas a B1 apresentou maior perda por lixiviação de P no solo ( $6,8\ mg\ L^{-1}$ ) em relação a B2 ( $3,1\ mg\ L^{-1}$ ). Provavelmente a maior lixiviação de P na área B1, pode está relacionada com os teores de  $Fe+Al_{(ox)}$  ( $0,603\ mg\ g^{-1}$ ). Na área B2, a menor perda de P, pode está relacionado com o aumento da capacidade de adsorção de P (taxa de adsorção dessas áreas Tabela 1 do capítulo 2).

Os resultados de deslocamento miscível de P (Tabela 9) encontrado neste trabalho, apresentam similaridade com aqueles encontrados por Azevedo et al. (2018), que avaliando a mobilidade de fósforo em solos, adubações, profundidades e condições ambientais semelhantes com o presente estudo, observaram que a redução da lixiviação de P nas colunas, esteve relacionado com o aumento da capacidade de adsorção de P em camadas de 0-10 cm ( $93 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em relação a camada de 10-20 cm ( $128 \text{ mg kg}^{-1}$ ), indicando uma redução significativa do deslocamento de P, devido os baixos teores de óxidos de Fe ( $0,11 \text{ mg g}^{-1}$ ) e Al ( $0,12 \text{ mg g}^{-1}$ ) presentes no solo arenoso, que foi capaz de reduzir a mobilidade de P no solo.

De acordo com a análise de componente principal (Figura 11), as áreas adubadas (A1 e A2) e não adubadas (B1 e B2) foram discrepantes. Os principais fatores que contribuíram com a variabilidade dos dados (83,31%) foram argila, silte, teor de P (Mehlich-1, água e resina), teores de  $\text{Fe}_{(\text{ox})}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{dit})}$  e  $\text{Al}_{(\text{dit})}$ . A análise também indicou que: (1) houve uma correlação positiva entre os teores de P (água, resina e Mehlich-1) e pH; (2) correlação negativa entre os teores de P e os teores  $\text{Fe}_{(\text{dit})} + \text{Al}_{(\text{dit})}$  e (3) correlação negativa entre  $\text{Fe}_{(\text{ox})}$  e as perdas de P no solo; e (4) correlação negativa entre areia muito fina e perdas de P no solo (Figura 11).



**Figura 11:** PCA das propriedades físicas e químicas do solo para as quatro áreas estudadas. A1 e A2 – áreas adubadas;– B1 e B2 áreas não adubadas;  $Fe(ox)$ -Ferro extraído com oxalato de amônio;  $Al(ox)$ -Alumínio extraído com oxalato de amônio;  $Fe(dit)$ -Ferro extraído com ditionito-citrato e bicarbonato;  $Al(dit)$ -Alumínio extraído com ditionito-citrato e bicarbonato;  $Al^{3+}$ -Alumínio Trocável; Clay-Argila; Silt-Silte; VCS: Areia muito fina; bulk density-Densidade do solo; soil pH-pH do solo (1:2,5);  $P_{mehlich-1}$ ,  $P_{water}$  e  $P_{resin}$  (fósforo extraído com mehlich-1, água e resina) e  $P_{loss}$ -Perdas de fósforo. Os pontos representam amostras de cada parcela pelos locais estudados.

O deslocamento miscível de P pode ter sido influenciado pelos teores de argila que apresentam alta área superficial específica, isso ocorre em razão da maior densidade dos sítios ácidos de Lewis na superfície dos coloides (NOVAIS & SMYTH, 1999). A mineralogia da fração argila apresentou caulinita (Figura 6), e óxidos amorfos de Fe e Al, que reduz as cargas positivas, aumentando a CTC do solo devido a adsorção específica nas superfícies dos óxidos e os efeitos químicos como pH e força iônica da solução do solo fatores estes de sorção de P relatados e discutidos também por (SIMS & PIERZYNSKI, 2005; PINTO et al., 2013).

Resultados similares foram encontrados por Hou et al. (2018), mostrando que a sorção de P foi afetada pelos efeitos de pH do solo que comprometeu a dinâmica do P orgânico, onde em pH ácido ( $\text{pH} = 3,1$ ) ocorreu maior sorção de P devido aos maiores teores de óxidos de Fe e de Al adsorver o fosfato, deixando indisponível para as plantas, enquanto que em  $\text{pH} > 7,0$  ocorreu uma precipitação do P.

A valência e a densidade de cargas são altamente dependentes do pH e, por isso, são chamadas cargas variáveis. De acordo com o presente estudo os valores de pH variaram entre 7,0 a 8,0 nas amostras de solo, ocorrendo enfraquecimento da ligação, com liberação do hidrogênio para a solução do solo e geração de uma carga negativa.

No presente estudo observou-se lixiviação de P em ambas as áreas adubadas (A1 e A2), porém mais elevados na área A2 ( $128,8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ P}$ ) quando comparamos com a A1 ( $85,7 \text{ mg kg}^{-1} \text{ P}$ ), o que pode ser explicado pelos teores amorfos de baixa cristalinidade de  $\text{Fe} + \text{Al}_{(\text{ox})}$  que foi ( $0,829 \text{ mg g}^{-1}$ ) para A1 e A2 ( $0,482 \text{ mg g}^{-1}$ ) (Tabelas 4 e 9) (Figura 11).

A lixiviação de P ocorreu também nas áreas A2 (adubada), B1 e B2 (não adubada), onde se observou que o fósforo lixiviado para as áreas A2 e B2 tiveram mais correlação com as formas de Fe e Al mais cristalinas ( $\text{Fe}_{\text{dit}}$  e  $\text{Al}_{\text{dit}}$ ).

Nas áreas A2 e B2 os teores de  $\text{Fe}_{(\text{ox})}$  e  $\text{Al}_{(\text{ox})}$  (Tabela 4) são extremamente baixos se comparados aos teores de  $\text{Fe}_{(\text{dit})}$ , o que pode ser explicado pela menor relação de  $\text{Fe}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{dit}}$  (valor máximo para A2 e B2 foram de 0,33 e de 0,20  $\text{mg g}^{-1}$ ), evidenciando predomínio de formas mais cristalinas de óxidos de Fe, característica comum em solos com alto intemperismo (KÄMPF; SHEINOST; SCHULZE, 2000). Resultados semelhantes foram encontrados em solos das regiões tropicais e tropicais úmidas onde a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) na fração argila se relacionou com as formas mais cristalinas de Fe e Al (dicionito), a qual apresenta uma menor superfície específica e menor adsorção de P (VILAR et al., 2010).

De acordo com Kleinman et al. (2017) as formas menos cristalinas  $\text{Fe}_{(\text{ox})}$  e  $\text{Al}_{(\text{ox})}$  indicam influenciar diretamente na CMAP, do que as formas livres devido apresentar uma alta superfície específica e uma alta interação do fosfato com a solução. A sorção de P em solos tropicais úmidos, foram influenciados com os altos teores de argila e de óxidos de Fe e Al cristalinos e não cristalinos em geral, principais componentes responsáveis pela adsorção de P (CAMPOS et al., 2016).

Embora, os teores de óxidos de ferro, alumínio e teor de argila, tenham sido baixos em um Neossolo Regolítico, foi observado por Galvão & Salcedo (2009) que houve mobilidade do fósforo no solo, após aplicação contínua de esterco devido a baixa capacidade de adsorção de P pelo solo.

No entanto as maiores perdas por lixiviação de P foram encontradas nas áreas que receberam adubação contínua e a redução da lixiviação de P foi influenciado pelos teores de óxidos de Fe e de Al nas áreas de Neossolos Regolíticos.

#### **4. CONCLUSÕES**

1. Uma precipitação pluvial de 40 mm mensalmente, é suficiente para lixiviar o P das áreas adubadas e não adubadas com esterco bovino de Neossolos Regolíticos;
2. As maiores perdas por lixiviação de P foram encontradas nas áreas que receberam adubação contínua;
3. Independente da adubação com esterco bovino, os óxidos de Fe e Al contribuíram com a redução da lixiviação do P nas áreas de Neossolos Regolíticos.

## REFERÊNCIAS

- ABDALA, D. B; GHOSH, A. K; SILVA I. R; NOVAIS, R. F; VENEGAS, V. H. A. Phosphorus saturation of a tropical soil and related P leaching caused by poultry litter addition. **Agriculture Ecosystems and Environment**. v. 162, p. 15– 23, 2012.
- ABDALA, D. B.; SILVA, I. R.; VERGUTZ, L.; SPARKS, D. L. Long-term manure application effects on phosphorus speciation, kinetics and distribution in highly weathered agricultural soils. **Chemosphere**. n 119. p. 504–514, 2015.
- ABU, S.T. Evaluating long-term impact of land use on selected soil physical quality indicators. **Soil Research**. v. 51, p.471–476, 2013.
- AHMAD, M.; AHMAD, M.; EL-NAGGAR, A. H.; USMAN, A. R. A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGEE, M.; ELFAKIA, J.; AL-FARAJ, A.; AL-WABEL, M. I. Aging effect of organic and inorganic fertilizers on phosphorus fractionation in a calcareous sandy loam soil. **Pedosphere**. v. 28, n. 6. p. 873-883, 2018.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, F. L. M.; SPAROVEK, G.. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**. v. 22, n. 6. p. 711–728, 2013.
- ARRUDA, E. M.; LANA, R. M. Q.; PEREIRA, H. S. Fósforo extraído por Mehlich-1 e resina de troca aniônica em solos submetidos a calagem. **Journal. Biosciense**. v. 31, n. 4, p. 1107-1117, 2015.
- ARRUDA, Jandeilson Alves et al. Fósforo remanescente em solos do Seridó Paraibano. **Revista Principia**, v. 1, n. 35, p. 42-49, 2017.
- AZEVEDO, R. P; SALCEDO, I. H.; LIMA, P. A.; FRAGA, V. S.; LANA, R. M. Q. Mobility of phosphorus from organic and inorganic source materials in a sandy soil. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**. p. 1-11, 2018.



BARBIERI, D. M.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JUNIOR, N.; SIQUEIRA, D. S.; PANOSSO, A. R. Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 37, p.1557-1568, 2013.

BARROW, N. J. The effects of pH on phosphate uptake from the soil. **Plant and Soil**. n. 410, p. 401–410, 2017.

BARROW, N. J.; DEBNATH, A. Effect of phosphate status and pH on sulphate sorption and desorption. *European Journal of Soil Science*. n. 66, p. 286–297, 2015.

BASSOUNY, M.; CHEN, J. Effect of long-term organic and mineral fertilizer on physical properties in root zone of a clayey Ultisol. **Archives of Agronomy and Soil Science**. p. 1 – 10, 2015

BHATTACHARYYA, P; NAYAK, A. K; SHAHID, M; TRIPATHI, R; MOHANTY, S; KUMAR, A; RAJA, R; PANDA, B. B; LAL, B; GAUTAM, P; SWAIN, C. K; ROU K. S; DASH, P. K. Effects of 42-year long-term fertilizer management on soil phosphorus availability, fractionation, adsorption–desorption isotherm and plant uptake in flooded tropical rice. **Crop**. n. 3, p.387–395, 2015.

BOITT, G.; BLACK, A.; WAKELIN, S. A.; McDOWELL, R. W.; CONDRON, L. M.. Impacts of long-term plant biomass management on soil phosphorus under temperate grassland. **Plant and Soil**. v. 427, p. 163–174, 2018.

BOL, R.; JULICH, D.; BRÖDLIN, D.; SIEMENS, J.; KAISER, K.; DIPPOLD, M. A.; SPIELVOGEL, S.; ZILLA, T.; MEWES, D.; VON BLANCKENBURG, F.; PUHLMANN, H.; HOLZMANN, S.; WEILER, M.; AMELUNG, W.; LANG, F.; KUZYAKOV, Y.; FEGER, K-H.; GOTTSSELIG, N.; KLUMPP, E.; MISSONG, A.; WINKELMANN, C.; UHLIG, D.; SOHRT, J.; VON WILPERT, K.; WU, B.; HAGEDORN, F. Dissolved and colloidal phosphorus fluxes in forest ecosystems—an almost blind spot in ecosystem research. **Journal of. Plant Nutrition and Soil Science**. v. 179, p. 425–438, 2016.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e propriedades do solo**. 3 edição, editora Bookman. P. 716, 2013.

BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Teores de potássio e sódio no lixiviado e em solos após a aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, n. suplemento, 2005.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Boletim técnico, 106, edição revista e atualizada. p. 77, 2009.

CAMPOS, M. ANTONANGELO, J. A.; ALLEONI, L. R. F.; Phosphorus sorption index in humid tropical soils. **Soil e Tillage Research**. n. 156, p. 110 – 118, 2016.

CAVALCANTI, F. J. de A. (Coord.). Recomendações de adubação para o estado de Pernambuco: 2a. aproximação. 2 ed. rev. Recife: IPA, p. 212, 2008.

CHEN, C.R.; HOU, E.Q.; CONDRON, L.M.; BACON, G.; ESFANDBOD, M.; OLLEY, J.; Turner, B. L. Soil phosphorus fractionation and nutrient dynamics along the Cooloolo coastal dune chronosequence, southern Queensland, Australia. **Geoderma**. v. 4, n. 13. p. 257-258, 2015.

COOPER, J.; REED, E. Y.; HÖRTENHUBER, S.; LINDENTHAL, T.; LØES, A. K.; MÄDER, P.; MAGID, J.; OBERSON, A.; KOLBE, H.; MÖLLER, K. Phosphorus availability on many organically managed farms in Europe. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**. v. 110, p. 227–239, 2018.

CORRÊA, L. A.; HAAG, H. P. Disponibilidade de fósforo pelos extratores de Mehlich 1 e resina em Latossolo Vermelho Amarelo, álico cultivado com três gramíneas forrageiras. **Scientia Agraria**. v.50, n.2, p.87-294, 1993.

DEL CAMPILLO, M. C.; van der Zee SEATM, TORRENT, J. Modelling long-term phosphorus leaching and changes in phosphorus fertility in excessively fertilized acid sandy soils. **Europea Journal Soil Science**. n. 50, p. 391–399, 1999.

DONAGEMMA, G. K et al., Caracterização, potencial agrícola e perspectivas de manejo de solos leves no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.51, n.9, p.1003-1020, 2016.

DOTANIYA, M. L; DATTA, S. C; BISWAS, D. R; DOTANIYA, C. K; MEENA, B.L; RAJENDIRAN, S; REGAR, K. L; LATA, M. Use of sugarcane industrial by-products for improving sugarcane productivity and soil health. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**. N. 5, p. 185–194, 2016.

DUARTE S., Anamaria et al. Alterações dos atributos físicos e químicos de um Neossolo após aplicação de doses de manipueira. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 17, n. 9, 2013.

FERREIRA, F. P.; AZEVEDO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; GIRELLI, D. Carbono orgânico, óxidos de ferro e distribuição de agregados em dois solos derivados de basalto no Rio Grande do Sul – Brasil. **Ciência Rural**. v.37, n.2, p. 381-388, 2007.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; BAYER, C.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Mineralogy and phosphorus adsorption in soils of south and central-west Brazil under conventional and no-tillage systems. **Acta Scientiarum Agronomy**. v.36, p.379-387, 2014.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; TIECHER, T.; BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia**. v.40, n.4, p.369-379, 2016.

GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H. Soil phosphorus fractions in sandy soils amended with cattle manure for long periods. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.33, p.613-622, 2009.

GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H.; OLIVEIRA, F. F. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.1, p.99-105, 2008.

GUPPY, C. N.; MENZIES, N.W; BLAMEY, F. P. C; MOODY, P. W. Do decomposing organic matter residues reduce phosphorus sorption in highly weathered soil. **Soil Science Society of America Journal**. n. 69, p. 1405–1411, 2005a.

GUPPY, C. N.; MENZIES, N. W.; BLAMEY, F. P. C.; MOODY, P. W. Do decomposing organic matter residues reduce phosphorus sorption in highly weathered soil. **Soil Science Society of America Journal**. v.69, p.1405-1411, 2005b.

HOU, E.; WEN, D.; KUANG, Y.; CONG, J.; CHEN, C.; HE, X.; HEENAN, M.; LU, H.; ZHANG, Y. Soil pH predominantly controls the forms of organic phosphorus in topsoils under natural broadleaved forests along a 2500 km latitudinal gradient. *Revista Geoderma*, n. 315, p. 65 – 74, 2018.

HUANG, L. M.; JIA, X. X.; ZHANG, G. L.; SHAO, M. A.. Soil organic phosphorus transformation during ecosystem development: A review. **Plant and Soil**. v. 417, p. 17–42, 2017.

Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br>.

KÄMPF, N.; SCHEINOST, A. C.; SCHULZE, D. G. Oxide minerals. In: SUMNER, M. E. (Ed.). *Handbook of soil science*. University of Georgia, Athens, GA, USA: CRC Press. p. 125-168, 2000.

KLEINMAN, P. J.A. The Persistent Environmental Relevance of Soil Phosphorus Sorption Saturation. **Current Pollution Reports**. n. 3, p.141–150, 2017.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. *Klimate der Erde*. Gotha: Verlag Justus Perthes. 1928.

LEE, Y.; OA, SW. Nutrient transport characteristics of livestock manure in a farmland. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**. 2:1, 2013.

LEKFELDT, J. D. S.; KJAERGAARD, C.; MAGID, J. Long-term Effects of Organic Waste Fertilizers on Soil Structure, Tracer Transport, and Leaching of Colloids. **Journal of Environmental Quality**. v. 46, n. 4, p. 862-870, 2017.

LÓPEZ-RAYO, S.; LAURSEN, K. H.; LEKFELDT, J. D.; Delle Grazie, F.; MAGID, J. Long-term amendment of urban and animal wastes equivalent to more than 100 years of application had minimal effect on plant uptake of potentially toxic elements. **Agriculture Ecosystems & Environment**. v. 231, p. 44–53, 2016.

MANI, S.; MERINO, A.; GARCÍA-OLIVA, F.; RIOTTE, J.; SUKUMAR, R.. Soil properties and organic matter quality in relation to climate and vegetation in southern Indian tropical ecosystems. **Soil Research**. n. 56, p. 80 – 90, 2018.

MENEZES, R. S. C; SALCEDO, I. H. Mineralização de N após incorporação de adubos orgânicos em um Neossolo Regolítico cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.4, p.361-367, 2007.

MENEZES-BLACKBURN, D.; GILES, C.; DARCH, T.; GEORGE, T. S.; BLACKWELL, M.; STUTTER, M.; SHAND, C.; LUMSDON, D.; COOPER, P.; WENDLER, R.; BROWN, L.; ALMEIDA, D. S.; WEARING, C.; ZHANG, H.; HAYGARTH, P. M. Opportunities for mobilizing recalcitrant phosphorus from agricultural soils: a review. **Plant and Soil**. v. 427, p. 5-16, 2018.

MOURA, J.B.; VENTURA, M. V. A.; CABRAL, J, R, S.; AZEVEDO, W. R.. Adsorção de Fósforo em Latossolo Vermelho Distrófico sob Vegetação de Cerrado em Rio Verde-Go. V. 4, n. 3, p. 199 – 208, 2015.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

NELSON, N. O; PARSON, J. E; MIKKELSEN, R. L. Field-scale evaluation of phosphorus leaching in acid sandy soils receiving swine waste. **Journal of Environmental Quality**. N. 34, p. 2024–2035, 2005.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. p. 399, 1999 .

OJEKAMI, A; IGE, D.; HAO, X.; AKINREMI, O. Phosphorus mobility in a soil with long term manure application. **Journal of Agricultural Science**. n. 3, p. 25–38, 2011.

OLIVEIRA, C. M. B.; GATIBONI, L. C.; ERNANI, P. R.; BOITT, G.; BRUNETTO, G. Capacidade de predição da disponibilidade de fósforo em solo com aplicação de fosfato solúvel e natural. **Científica**, Jaboticabal, v.43, n.4, p.413-419, 2015.

OLIVEIRA, F. F.; SALCEDO, I. H.; GALVÃO, S. R. S. Adubação Orgânica e Inorgânica de Batatinha em Solos Arenosos: Produtividade, nutrientes na planta e lixiviação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.15, n.12, p.1228–1234, 2011.

PINTO, F. A.; SOUZA, E. D. de; PAULINO, H. B.; CURI, N.; CARNEIRO, A. C. P-sorption and desorption in savanna brazilian soils as a support for phosphorus fertilizer management. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, p. 521-530, 2013.

R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

SALVIANO, A. M.; CUNHA, T. J. F.; Olszewski, N.; OLIVEIRA NETO, M. B.; GIONGO, V.; QUEIROZ, A. F.; MENEZES, F. J. S. Potencialidades e limitações para o uso agrícola de solos arenosos na região semiárida da Bahia. **Magistra**, V. 28, n.2, p.137-148, 2016.

SANTOS, H. C; OLIVEIRA, F. H. T; SALCEDO, I. H.; SOUZA, A. P.; SILVA, V. D. M. Kinetics of Phosphorus Sorption in Soils the State of Paraíba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n.1, p.1301-1310, 2011.

SANTOS, L. S.; SILVA, L. S.; CARGNELUTTI FILHO, A.; GRIEBELER, G. Quantidade de fósforo extraído pelas soluções de Mehlich-1 e Mehlich-3 em razão de diferentes velocidades de agitação, tempos de contato e temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.39, p.109-119, 2015.

SCHWERTMANN, U. The differentiation of iron oxide in soil by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. *Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk.* p.104:105-201, 1964.

SILVA, G. F.; SILVA, A. P.; SOUZA, J. M.. Indicadores de Qualidade do Solo sob Diferentes Sistemas de Uso na Mesorregião do Agreste Paraibano. **Revista Caatinga**. v.28, n. 3, p. 25-35, 2015.

SILVA, T.O.; Menezes, R. S. C. Adubação orgânica da batata com esterco e, ou, *Crotalaria juncea*. II—Disponibilidade de N, P e K no solo ao longo do ciclo de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. n. 31, p. 51–61, 2007.

SIMS, J. T. & PIERZYNSKI, G. M. Chemistry of phosphorus in soils. In: Tabatabai, M. A. & Sparks, D. L. **Chemical processes in Soils**. Madison: SSSA, 2005. Cap. 2, p.151-192.

SIMS, J. T.; SIMARD, R. R.; JOERN, B.C. Phosphorus loss in agricultural drainage: historical perspective and current research. **Journal Environmental Quality**. n. 27, p. 227–293, 1998.

SNYDER, J. D.; TROFYMOW, J. A. A rapid accurate wet oxidations diffusion procedure for determining organic and inorganic carbon in plant and soil samples. *Comm. Soil Science and Plant Analysis*. n. 15, p. 587-597, 1984.

SOUCHIE, Edson Luiz; DE SOUZA ABBOD, Antonio Carlos. Solubilização de fosfato por microrganismos rizosféricos de genótipos de Guandu cultivados em diferentes classes de solo. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, 2007.

SOUZA, A. P.; MARQUES, M. M. Manual do pós-graduando em manejo de solo e água. Editora: Gráfica Marcone. p. 63, 2008.

SOUZA, D. M. G.; MIRANDA, L. N.; OLIVEIRA, S. A. Acidez do solo e sua correção. In: Novais, R. F.; Alvarez V., V. H.; Barros, N. F.; Fontes, R. L. F.; Cantarutti, R. B.; Neves, J. C. L. Fertilidade do solo. Viçosa: SBCS, Cap.5, p.205-275, 2007.

SOUZA, R. P. D.; PEGORARO, R. F.; REIS, S. T. Disponibilidade de fósforo e produção de biomassa de pinhão manso em solos com distintas texturas e doses de fósforo. **Revista Agro@mbiente On-line**, v. 11, n. 1, p. 1-10, 2017.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; ANGHINONI, I.; BISSANI, C. A.; CAMARGO, F. A. O.; WIETHÖLTER, S. Manual de Adubação e de Calagem. Para os estados do Rio Grande do Sul Santa Catarina. p. 51, 2004.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília – DF : Embrapa Solos, p. 1 – 573, 2017.

TOOR, G. S.; SIMS, J. T. Managing Phosphorus Leaching in Mid-Atlantic Soils: Importance of Legacy Sources. **Advancing Critical Zone Science**. p. 1-12, 2015.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRON, V. Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal of Soil Science**, v.45, p.45-51, 1994.

TURNER, B. L.; LALIBERTÉ, E. Soil development and nutrient availability along a 2 million-year coastal dune chronosequence under species-rich Mediterranean shrubland in southwestern Australia. **Ecosystems**. V. 18, n. 2. p. 287–309, 2015.

VAN LIER, Q. J. Física do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo. p. 298, 2010.

VENDRAME, P. R. S; EBERHARDT, D. N.; RODRIGUES, O. Formas de ferro e alumínio e suas relações com textura, mineralogia e carbono orgânico em Latossolos do Cerrado. Semina: **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 32, n. suplemento 1, p. 1657-1666, 2011.

VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S.; HOEPERS, A.; JUNIOR SOUZA, I. G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do solo**. n. 34, p. 1059 – 1068, 2010.



## CAPÍTULO 2

### DINÂMICA DO TRANSPORTE DE FÓSFORO EM NEOSSOLO REGOLÍTICO EUTRÓFICO

#### RESUMO

O transporte do fósforo do solo pode ocorrer em áreas onde o esterco bovino é aplicado por longos períodos, especialmente em solos arenosos. Objetivou-se com este trabalho avaliar o transporte vertical de fósforo em Neossolo Regolítico adubado e não adubado com esterco bovino e com teores variados e semelhantes de Fe e de Al, por meio de colunas de lixiviação. Foi realizada a caracterização hidrodispersiva com brometo de potássio (KBr), e com base nessa caracterização foram preparadas as colunas de lixiviação e determinadas as curvas de eluição com fluxo saturado. Essas curvas possibilitaram determinar os parâmetros hidrodispersivos de transporte de pulso de P, utilizando o modelo de ajuste numérico CXTFIT (Stanmod). O experimento foi realizado com amostras de 0-10 cm de Neossolo Regolítico Eutrófico, ao qual foram saturadas com uma solução salina de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e cloreto de potássio (KCl) à  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , e aplicado um pulso de fósforo na concentração de  $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$  de P. Pelos resultados, a caracterização hidrodispersiva do brometo de potássio (KBr) confirmou o não equilíbrio químico com o solo, representando um bom traçador pela simetria das curvas de eluição; no entanto, verificou-se que houve influência da textura do solo, agregação das partículas do solo e da velocidade da solução. Houve uma menor lixiviação de P nas colunas com teores semelhantes de Fe e de Al, variando o  $\text{P}_{\text{lixiviado}}$  de  $212,6$  à  $273,4 \text{ mg L}^{-1}$ , estando relacionado com o aumento da capacidade de adsorção de P diferentemente das amostras de solo com teores variados de Fe e de Al, que apresentaram um deslocamento de P mais intenso, que variou de  $272,8$  e de  $341,9 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Palavras Chaves:** Mobilidade de P; parâmetros hidrodispersivos; curvas de eluição; Stanmod

## ABSTRACT

Soil phosphorus transport can occur in areas where cattle manure is applied for long periods, especially in sandy soils. The objective of this work was to evaluate the vertical transport of phosphorus in Regosol fertilized and not fertilized with bovine manure and with varied and similar contents of Fe and Al, through leach columns. The hydrodispersive characterization with potassium bromide (KBr) was carried out, and based on this characterization the leach columns were prepared and the elution curves with saturated flow were determined. These curves enabled the determination of hydrodispersive parameters of P pulse transport, using the numerical adjustment model CXTFIT (Stanmod). The experiment was performed with 0-10 cm samples of Eutrophic Regosol, to which they were saturated with a solution of calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) and potassium chloride (KCl) at  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$ , and a pulse of phosphorus in the concentration of  $0.6 \text{ mmol L}^{-1}$  of P. From the results, the hydrodispersive characterization of potassium bromide (KBr) confirmed the chemical non-equilibrium with the soil, representing a good tracer by the symmetry of the elution curves; however, it was verified that there was influence of soil texture, aggregation of the soil particles and the speed of the solution. There was a lower leaching of P in the columns with similar Fe and Al contents, varying the  $P_{\text{leached}}$  from 212.6 to 273.4  $\text{mg L}^{-1}$ , being related to the increase of the adsorption capacity of P differently from the soil samples with Fe and Al varied contents, which presented a more intense P displacement, ranging from 272.8 and 341.9  $\text{mg L}^{-1}$ .

**Keywords:** Mobility of P; hydrodispersive parameters; elution curves; Stanmod

## 1. INTRODUÇÃO

O uso restrito ou inexistente de fertilizantes nitrogenados ou fosfatados vem limitando a produção agrícola da região Agreste paraibana (MENEZES & SALCEDO, 2007), em que tal limitação deve-se aos baixos teores de fósforo encontrados nos solos da região. O uso de esterco vem suprimindo essa deficiência, onde a quantidade aplicada varia de acordo com a disponibilidade existente em cada propriedade agrícola (AZEVEDO et al., 2018).

A prática mais comum de fertilização no sistema de produção da agricultura familiar é a adubação por meio da aplicação de esterco, onde as doses desse insumo, na maioria das vezes, são calculadas em função do teor de nitrogênio necessário para a cultura. Com isso, o uso contínuo de esterco pode provocar o acúmulo de alguns nutrientes, como é o caso do fósforo (GALVÃO et al., 2008), que pode ser lixiviado e atingir águas subterrâneas podendo ocasionar o processo de eutrofização (BERGSTRÖM et al., 2015).

Por meio de estudos de deslocamento miscível de P, é possível conhecer a interação do soluto no meio poroso, o qual pode ser avaliada por meio de técnicas baseadas na análise do deslocamento miscível, e a determinação do fator de retardo, o qual pode ser realizada indiretamente, pelo ensaio de sorção, ou diretamente, pela análise da curva de eluição obtidas em colunas de solo (MOREIRA et al., 2010).

Conhecendo as características hidrodinâmicas e hidrodispersivas do solo, combinados a dados experimentais de sorção-dessorção provenientes de laboratório ou campo, é possível avaliar a mobilidade de P no solo, proporcionando uma melhor compreensão dos processos de deslocamento de soluto no solo associadas aos modelos físico-matemáticos de simulação (BORGES JÚNIOR & FERREIRA, 2006).

A maioria dos modelos teóricos desenvolvidos para expor o transporte de soluto no solo utilizam equações diferenciais que descrevem o transporte de soluto em relação à interface avançada entre deslocador e líquido deslocado, e são baseados nos componentes convecção, difusão e dispersão (VAN GENUCHTEN & WIERENGA, 1986).

Desta maneira, o uso de modelos matemáticos para avaliar o transporte de soluto e da água tornou-se uma alternativa viável para a agricultura e para o meio ambiente, pois modelos teóricos descrevem adequadamente os processos físicos envolvidos no transporte de soluto (JADOSKI et al., 2010). A quantificação dos parâmetros envolvidos

nas equações de transporte de solutos no solo, como o fator de retardao (R) e o coeficiente dispersivo-difusivo (D), expressam a capacidade de um soluto em se mover no solo e devem ser determinadas com exatidão (VAN GENUCHTEN & WIERENGA, 1986).

O fator de retardo representa a defasagem entre as velocidades de avanço do soluto e da frente de molhamento da solução percolante, sendo, por essa razão, uma variável de grande importância no estudo do movimento de solutos no solo (OLIVEIRA et al., 2013). Dessa forma, esse fator destaca-se como um parâmetro que expressa indiretamente a capacidade do solo em reter íons, expressando sua dependência em relação às interações entre a fase líquida e a fase sólida, durante a percolação da solução no solo.

O coeficiente de dispersão-difusão, também denominado coeficiente de dispersão hidrodinâmica, coeficiente de difusão aparente ou dispersão longitudinal, é um parâmetro físico da equação do transporte de solutos (VAN GENUCHTEN et al., 1974). Ele expressa dois fenômenos de transporte aditivos, a saber: i) a dispersão mecânica, que representa o movimento distinto de solutos no solo, proporcionado por alterações na velocidade de deslocamento da solução dentro dos poros individuais e entre poros de diversas formas, diâmetros médios e direções, e; ii) a difusão iônica, que é o movimento térmico natural de constituintes dissolvidos e que ocorre em razão da existência de gradientes de concentração (MARTINEZ et al., 2001).

O método mais adequado para estimar esses parâmetros é o ajuste de modelos teóricos a dados experimentais de laboratório e campo, empregando-se programas computacionais, como o software STANMOD (SILVA et al., 2015; VILELA et al., 2018). A ampliação de programas computacionais dessa natureza traz resultados essenciais à modelagem, como um imenso nível de conhecimento e de dados, descrições entre hipóteses e acesso à metodologia utilizada, o que possibilita modificações e aprimoramentos, quando necessários, no modelo.

Assim, a presente pesquisa objetivou avaliar o transporte vertical de P em amostras adubadas e não adubadas de solo arenoso na camada de 10 cm, onde foram amostrados solos com teores variados e semelhantes de Fe e de Al. Essa pesquisa foi desenvolvida, com o objetivo de investigar as seguintes hipóteses: a) O fósforo é transportado verticalmente em solos arenosos, adubados com esterco, devido aos baixos teores de óxidos de Fe e Al desses solos que influenciam na capacidade de retenção do P; b) Além das variações dos teores de Fe e de Al, o aumento do grau de saturação do solo com o P proveniente das doses de esterco resultará no aumento do transporte de P, devido à diminuição dos sítios de adsorção.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Local do experimento

O experimento foi conduzido no Laboratório de Matéria Orgânica no Centro de Ciências Agrárias (CCA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campus de Areia-PB. Nesse experimento foram utilizados solos adubados e não adubados dos municípios de Remígio e Esperança, situados na mesorregião do Agreste paraibano.

Foram selecionadas quatro áreas no Sítio Lajêdo do Tetéu em Remígio, sendo duas áreas adubadas e duas não adubadas, com teores de óxidos de Fe e de Al semelhantes e cinco áreas no Sítio Lajedão em Esperança, sendo três áreas adubadas e duas não adubadas, apresentando teores variados de óxidos de Fe e de Al.

O sítio do lajêdo do Tetéu (06°59'0,4''W e 06°59'0,8''S) apresenta altitude de 495 m e relevo suave ondulado à ondulado. E o sítio lajedão (35°47'50''W e 35°52'14''S) apresenta altitude de 631 m e relevo suave ondulado à ondulado. A geologia local de ambas as áreas são constituídas por suíte calcialcalina de alto potássio Esperança (cK)-monzonito a monzogranito (CPRM, 2005).

O solo das áreas experimentais foi classificado como Neossolo Regolítico Eutrófico típico (TEIXEIRA et al., 2017). O clima em Remígio e Esperança é caracterizado como quente e úmido (As'), com período chuvoso concentrado de março ou abril até julho ou agosto (ALVARES et al., 2013). A precipitação média anual de Remígio é de 941 mm e Esperança é de 662 mm, a temperatura média é de 25°C e a umidade relativa do ar é de 80% (AESAs, 2018).

As áreas foram assim referenciadas: a) Esperança: EA (Neossolo Regolítico - Esperança Adubada), onde recebiam anualmente doses de esterco bovino e EN (Neossolo Regolítico - Esperança Não adubada), áreas que foram cultivadas com mandioca por mais de 20 anos; b) Remígio: RA (Neossolo Regolítico – Remígio Adubada) e RN (Neossolo Regolítico – Remígio Não adubada), não eram adubadas desde 2013, todas as áreas foram diferenciadas de acordo com as faixas baixa a muito alta dos teores de fósforo (TEDESCO et al., 2004; CAVALCANTI et al., 2008).

As quantidades anuais de esterco curtido (15% de umidade) aplicadas variaram entre 12 e 20 t ha<sup>-1</sup>. Atualmente uma área do Lajêdo do Tetéu em Remígio-PB encontra-se em pousio e com pastejo do gado desde 2012, enquanto as demais áreas trabalham com

produção de feijão e milho para o próprio consumo das famílias. As áreas de Lajedão em Esperança-PB destaca-se na produção com culturas de erva-doce, feijão e milho.

## **2.2. Descrição da coleta e preparo das amostras de solo**

Nas áreas experimentais foram fixados dez pontos amostrais. Em cada ponto foram coletadas amostras deformadas de solo em intervalos de 10 cm (camadas) até a profundidade de 50 cm nos municípios de Remígio e Esperança-PB. Em seguida, foram realizadas análises químicas de fósforo extraído com Mehlich-1 (P<sub>ext</sub>) e fósforo extraído com água (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) de todas as áreas e, em todas as profundidades.

De acordo com os teores de P<sub>ext</sub> e P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> das cinco profundidades, em uma faixa de P que variou de baixo a muito alto, foi selecionado apenas a profundidade de 10 cm para a realização do experimento, pois foi a única profundidade em ambas as áreas que apresentou teores de P<sub>ext</sub> e P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> classificado como baixo, médio e alto de acordo com (TEDESCO et al., 2004; CAVALCANTI et al., 2008). Além dessa profundidade, as áreas de Remígio apresentaram teores semelhantes de Fe e Al amorfo e cristalino, enquanto as áreas de Esperança apresentaram teores variados de Fe e Al amorfos e cristalinos.

Desta maneira, no presente estudo, foi possível obter amostras de solo com teores variados e semelhantes de Fe e de Al, tanto para as áreas de Esperança quanto para as áreas de Remígio, para testar as hipóteses levantadas.

Foram escolhidas amostras de solo com teores semelhantes de Fe e Al, com o objetivo de testar ou investigar as seguintes hipóteses: a) O transporte de fósforo nesses solos arenosos, diminuirá com o aumento dos teores de Fe e Al, em virtude de serem os principais compostos responsáveis pela adsorção de P; e, b) Além das variações dos teores de Fe e Al, o aumento do grau de saturação do solo resultará no aumento do transporte de P, devido à diminuição nos sítios de adsorção de P, afirmando assim que os teores de P estão relacionados com os teores de Fe e de Al.

### **2.2.1. Caracterização física do solo**

Dada à semelhança entre os solos e do material de origem nas áreas, foram realizadas análises físicas em duas áreas adubadas e duas áreas não adubadas em cada município. Os procedimentos físicos empregados neste capítulo possuem a mesma

descrição do item 2.1 do material e métodos do capítulo 1. Os resultados dos parâmetros supracitados encontram-se na tabela 1.

**Tabela 1:** Caracterização de um Neossolo Regolítico eutrófico em duas amostras adubadas com esterco bovino e não adubadas, na profundidade de 10 cm, localizado nos municípios de Esperança (com teores variados de Fe e de Al) e Remígio (com teores semelhantes de Fe e de Al) em áreas de agricultura familiar

Características	Unidades	EA	EN	RN	RA
Areia muito grossa	g kg <sup>-1</sup>	60	55	113	106
Areia grossa	g kg <sup>-1</sup>	218	213	224	198
Areia média	g kg <sup>-1</sup>	258	255	239	239
Areia fina	g kg <sup>-1</sup>	233	230	183	214
Areia muito fina	g kg <sup>-1</sup>	63	80	55	68
Areia total	g kg <sup>-1</sup>	832	833	814	825
Silte	g kg <sup>-1</sup>	134	106	159	117
Argila	g kg <sup>-1</sup>	34	61	27	59
ADA	g kg <sup>-1</sup>	0	0	13	0
Classe textural	–	Areia Franca	Areia Franca	Areia Franca	Areia Franca
Grau de flocculação	%	100	100	51,85	100
Relação silte/argila	g kg <sup>-1</sup>	3,94	1,74	5,89	1,98
Densidade do solo	g cm <sup>-3</sup>	1,43	1,49	1,39	1,46
Densidade da partículas	g cm <sup>-3</sup>	2,55	2,65	2,66	2,63
Porosidade total	%	35,29	34,34	46,62	34,34

(EA) Neossolo Regolítico Esperança Adubada; (EN) Neossolo Regolítico Esperança Não adubada; (RA) Neossolo Regolítico Remígio Adubada; (RN) Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada; ADA: argila dispersa em água

### 2.2.2. Caracterização química do solo

Os procedimentos químicos empregados neste capítulo possuem a mesma descrição do item 2.1 do material e métodos do capítulo 1. Os resultados dos parâmetros supracitados encontram-se nas tabelas 2 e 3.

**Tabela 2:** Caracterização química e classificação dos teores dos elementos de Neossolos Regolíticos Eutróficos (CAVALCANTI et al., 2008) e fósforo em resina (Pres) (TEDESCO et al., 2004), da profundidade de 0 – 10 cm, em amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em áreas de agricultura familiar localizado em Esperança – PB. Presença de teores variados de Fe e de Al

Características	Unidades	1. EA	2. EA	3. EN	4. EA	5. EN
pH(H <sub>2</sub> O)		7,93 - AE	8,00 - AE	8,02 - AE	7,92 - AE	7,77 - AF
pH(KCl)		6,38	6,80	6,32	6,21	5,84
ΔpH		- 1,55	- 1,20	- 1,7	- 1,71	- 1,93
COT	mg g <sup>-1</sup>	1,48 - MB	1,42 - MB	1,32 - MB	1,40 - MB	1,75 - MB
Ca <sup>2+</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,54 - B	1,03 - B	1,16 - B	1,10 - B	1,10 - B
Mg <sup>2+</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,60 - M	0,35 - B	0,29 - B	0,34 - B	0,12 - MB
H+Al	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	2,62 - M	7,41 - A	7,45 - A	6,11 - A	9,12 - A
Al <sup>3+</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,00 - MB	0,09 - MB	0,10 - MB	1,04 - A	1,46 - A
K <sup>+</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	175,2 - MA	140,5 - MA	150,2 - MA	71,8 - A	178,9 - MA
Na <sup>+</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	1,99 - MB	0,72 - MB	0,72 - MB	1,67 - MB	2,62 - MB
P Mehlich - 1	mg kg <sup>-1</sup>	47,3 - MA	49,7 - MA	54,5 - MA	45,3 - A	19,9 - B
P <sub>H2O</sub>	mg kg <sup>-1</sup>	20,20 - M	12,03 - B	14,45 - B	11,52 - B	6,55 - MB
P <sub>tot</sub>	mg kg <sup>-1</sup>	80	110	80	60	90
Pres	mg kg <sup>-1</sup>	33,119 - A	30,315 - A	38,909 - A	21,050 - A	12,395 - M
Fe <sub>(OX)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,349	0,307	0,165	0,287	0,267
Al <sub>(OX)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,047	0,522	0,317	0,316	0,061
Fe + Al <sub>(OX)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,396	0,829	0,482	0,603	0,328
Fe <sub>(DCB)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,418	0,511	0,494	0,781	1,330
Al <sub>(DCB)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,350	0,319	0,311	0,489	0,736

1. (EA), 2. (EA) e 4. (EA) Neossolo Regolítico Esperança Adubada; 3. (EN) e 5. (EN) Neossolo Regolítico Esperança Não Adubada; COT- carbono orgânico total; P Mehlich-1- fósforo extraível por Mehlich-1; P<sub>H2O</sub> -fósforo extraível por água; P<sub>tot</sub> – fósforo total; Pres – fósforo extraível por resina; Fe<sub>ox</sub>- ferro extraído por oxalato; Al<sub>ox</sub>- alumínio extraído por oxalato; Fe<sub>(DCB)</sub>- ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Al<sub>(DCB)</sub> - alumínio extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. AE (alcalinidade elevada); AF (Alcalinidade fraca); MB (teores muito baixos); B (teores baixos); M (teores médios) e A (teores altos);



**Tabela 3:** Caracterização química e classificação dos teores dos elementos de Neossolos Regolíticos Eutróficos (CAVALCANTI et al., 2008) e fósforo em resina (Pres) (TEDESCO et al., 2004), da profundidade de 0 - 10 cm, em amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em áreas de agricultura familiar localizado em Remígio – PB. Presença de teores variados de Fe e de Al

Características	Unidades	1. RA	2. RN	3. RA	4. RN
pH	1:2,5 (H <sub>2</sub> O)	7,11 - AF	6,26 – AF	6,40 - AF	6,93 – AF
	1:2,5 (KCl)	5,55	5,41	5,65	5,74
$\Delta$ pH		- 1,56	- 0,85	- 0,75	- 1,19
COT	mg g <sup>-1</sup>	1,27 - MB	1,21 - MB	0,49 - MB	0,29 – MB
Ca <sup>2+</sup> <sub>ex</sub>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,84 - B	0,58 – B	0,53 - B	0,72 – B
Mg <sup>2+</sup> <sub>ex</sub>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,81 - M	0,83 – M	0,89 - M	0,74 – M
H+Al <sup>3+</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	6,00 - A	7,85 – A	5,16 - A	3,56 – M
Al <sup>3+</sup>	cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	0,13 - MB	0,19 - MB	0,17 - MB	0,10 – MB
K <sup>+</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	82,17 - A	40,49 – M	21,15 - B	92,17 – A
Na <sup>+</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	0,00 - MB	0,00- MB	0,00 -MB	0,02 – B
P Mehlich – 1	mg kg <sup>-1</sup>	4,5- MB	7,8 – MB	7,3 - MB	8,8- MB
P <sub>H2O</sub>	mg kg <sup>-1</sup>	0,931 - MB	1,036 - MB	0,482 - MB	3,773 – MB
P <sub>tot</sub>	mg kg <sup>-1</sup>	170	120	100	90
Pres	mg kg <sup>-1</sup>	0,169 - MB	0,231 - MB	21,343- A	6,009 – B
Fe (OX)	mg g <sup>-1</sup>	0,273	0,363	0,454	0,191
Al(OX)	mg g <sup>-1</sup>	0,105	0,571	0,450	0,106
Fe +Al(OX)	mg g <sup>-1</sup>	0,378	0,934	0,904	0,297
Fe <sub>(DCB)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,889	0,943	0,673	0,412
Al <sub>(DCB)</sub>	mg g <sup>-1</sup>	0,397	0,445	0,468	0,177

1.(RA) e 3. (RA) Neossolo Regolítico Remígio Adubada; 2. (RN) e 4. (RN) Neossolo Regolítico Remígio Não adubada; COT- carbono orgânico total; P Mehlich-1- fósforo extraível por Mehlich-1; P<sub>H2O</sub> -fósforo extraível por água; P<sub>tot</sub> – fósforo total; Pres – fósforo extraível por resina; Feox- ferro extraído por oxalato; Alox- alumínio extraído por oxalato; Fe<sub>(DCB)</sub>- ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Al<sub>(DCB)</sub> - alumínio extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. AE (alcalinidade elevada); AF (Alcalinidade fraca); MB (teores muito baixos); B ( teores baixos); M (teores médios ) e A (teores altos);

### 2.3. Transporte de fósforo do solo em colunas

O estudo do transporte do fósforo em colunas de solo foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa foram utilizadas cinco amostras de solo com teores de Fe e Al variados, realizando dois ensaios: a) caracterização hidrodispersiva do solo, utilizando o brometo de potássio (KBr); b) lixiviação de P no solo com um Pulso de 0,6 mmol L<sup>-1</sup> de fósforo, onde após 20Vp continuava a lixiviação até as alíquotas não apresentarem teores de fósforo. Na segunda etapa foram utilizadas quatro amostras de solo que tinham teores de Fe e Al semelhantes que foram submetidas aos mesmos ensaios da primeira etapa.

### 2.3.1. Preenchimento das colunas com solo

Os procedimentos empregados para o preenchimento das colunas com solo neste capítulo possuem a mesma descrição do item 2.2 do material e métodos do capítulo 1.

### 2.3.2. Caracterização hidrodispersiva do solo em colunas, utilizando KBr

Para caracterização hidrodispersiva do solo nas mesmas colunas do ensaio anterior foi aplicado o traçador brometo de potássio (KBr), conforme descrito por Milfont et al. (2006).

Após a saturação foi passado um volume de poro ( $V_p$ ) de forma descendente da solução-1 ( $\text{CaCl}_2$  e  $\text{KCl}$   $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ ), utilizando a bomba peristáltica com vazão média de  $2,90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Em seguida, foi substituída a solução-1 pela solução-2 composta pelo brometo de potássio (KBr). Após a passagem de  $1V_p$ , substituiu-se a solução-2 pela solução-1. As alíquotas do efluente foram coletadas com um coletor automático de frações, determinando-se a condutividade elétrica do efluente com um condutivímetro digital de marca TECNAL 4MP, obtendo-se a eluição do KBr nas colunas.

Para ajuste da curva de eluição de KBr utilizou-se o modelo de transporte unidimensional tradicional – CDE com equilíbrio, do programa CXTFIT 2.0 (*Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments*) desenvolvido por Parker & van Genuchten (1984). O programa utiliza o método de otimização não-linear dos mínimos quadrados na estimativa dos parâmetros hidrodispersivos (método inverso) para o ajuste dos dados de transporte.

As estimativas dos parâmetros hidrodispersivos (método inverso) foi obtido pelo ajuste dos dados de eluição de P na base da coluna (breakthrough curve). Foi utilizado o programa CXTFIT 2.0 selecionando o modelo de não-equilíbrio químico (CDE-2 sítios de sorção). A velocidade média da água nos poros ( $v$ ) foi calculada usando a relação ( $q/\theta$ ) e mantida fixa nos ajustes, sendo  $\theta$  a umidade volumétrica na saturação.

A estimativa do valor inicial de dispersão hidrodinâmica  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ ) foi obtida dos dados do experimento com KBr, e o valor de  $R$  inicial foi obtido a partir do número de volume de poros ( $V_p$ ) necessários para reduzir a concentração inicial à metade. Para o valor inicial de  $\beta$  utilizou-se a relação entre o P contido nos primeiros  $60 V_p$ .

Para os ajustes dos dados de eluição de P considerou-se que a matriz sólida é indeformável e homogênea na escala macroscópica, o escoamento é unidirecional

(vertical), o fluxo é constante, o soluto é miscível com o solvente (água), o escoamento é isotérmico, que a fase líquida é suposta contínua, a umidade é constante, as variações de massa volumétrica e da viscosidade da solução em função da concentração do soluto são desprezíveis e que a matriz sólida interage quimicamente com a fase líquida e a fase sólida (soluto reativo).

## **2.4. Modelagem da dinâmica de solutos no solo**

### **Modelo Convecção-Dispersão (CDE)**

O transporte de solutos em um meio poroso pode ser conceituado mediante o modelo convecção-dispersão (CDE) (COAT & SMITH, 1964). Para ajuste da curva de eluição do P e modelos teóricos empregou-se programas computacionais, como o software STANMOD (SILVA et al., 2015).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização hidrodispersiva de amostras de Neossolos Regolíticos acondicionadas em colunas, utilizando o brometo de potássio

O estudo com KBr foi necessário como início prévio aos ensaios de lixiviação do fósforo (P) do solo, com a finalidade de simular a mobilidade da água através do solo, proporcionando, a estimativa dos parâmetros hidrodinâmicos e hidrodispersivos do solo (CARMO et al., 2012). Desta maneira, os valores dos parâmetros hidrodispersivos foram estimados pelo modelo dispersivo – convectivo (CDE) a partir dos dados de transporte de KBr nos ensaios de deslocamento miscível, utilizando o software STANMOD (Tabelas 4 e 5), cujas repetições encontram-se no APÊNDICE 2.

**Tabela 4:** Caracterização física de amostras de Neossolos Regolíticos, com teores de Fe e Al variados, acondicionadas em colunas de lixiviação para o Ensaio de Deslocamento Miscível do KBr

Amostras	massa do solo g	Ds g cm <sup>-3</sup>	Vp cm <sup>3</sup>	ε	Q cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	q cm h <sup>-1</sup>	v cm h <sup>-1</sup>
1. EA	83,7	1,66	17,7	0,35	39	7,75	22,13
2. EA	82,64	1,64	18,1	0,36	64	12,59	35,13
3. EN	80,22	1,59	19,0	0,38	52	10,35	27,46
4. EA	81,20	1,61	18,7	0,37	60	11,95	32,35
5. EN	79,32	1,57	19,4	0,38	55	10,94	28,50

Ds = densidade do solo; Vp = volume de poros; ε = porosidade total; Q = vazão q = densidade de fluxo de água e v = velocidade média da água nos poros; n = 2

**Tabela 5:** Caracterização física de amostras de Neossolos Regolíticos, com teores de Fe e Al semelhantes, acondicionadas em colunas de lixiviação para o Ensaio de Deslocamento Miscível do KBr

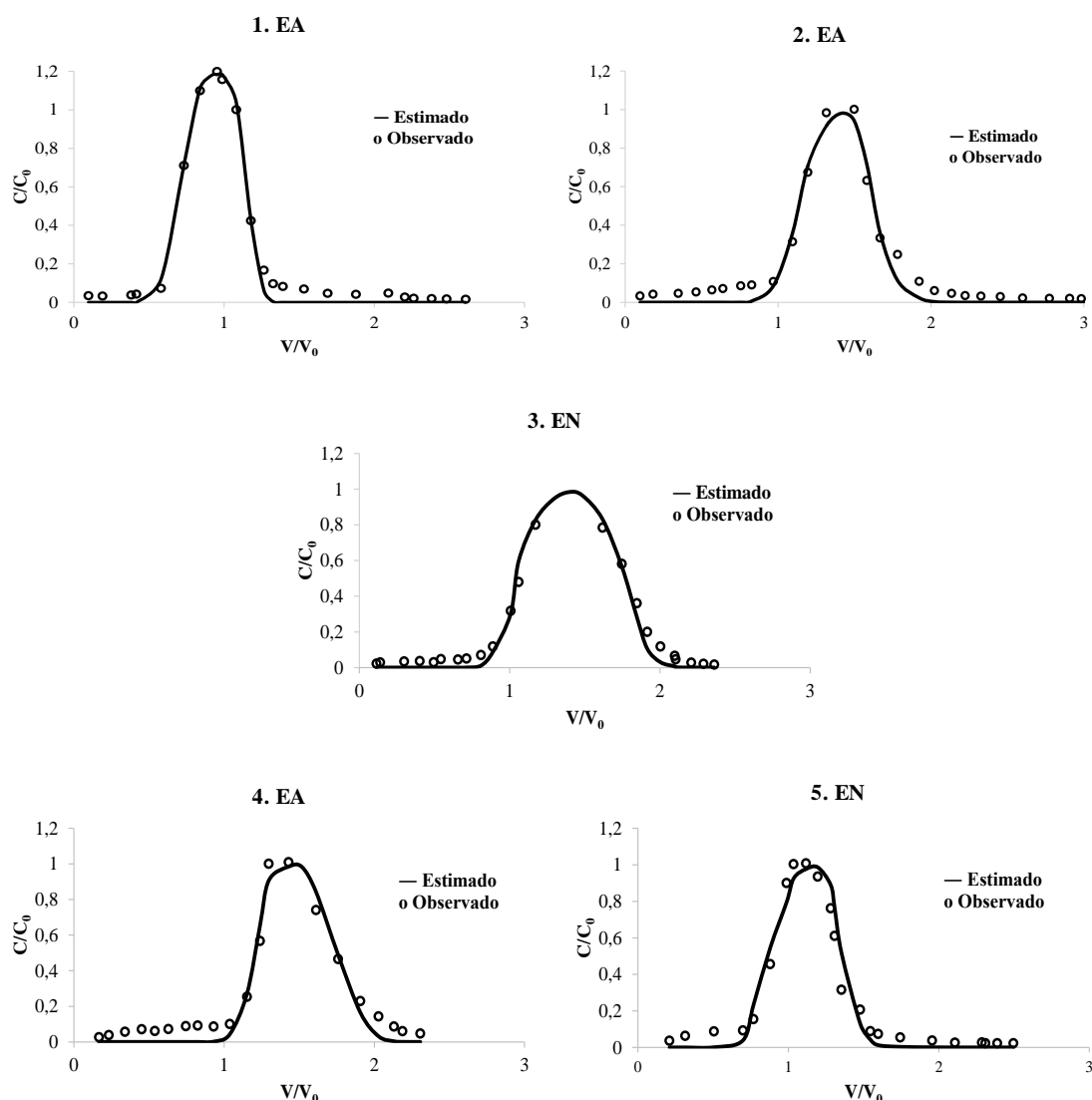
Amostras	massa do solo g	Ds g cm <sup>-3</sup>	Vp cm <sup>3</sup>	ε	Q cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	q cm h <sup>-1</sup>	v cm h <sup>-1</sup>
1. RA	83,24	1,65	18,7	0,35	60	11,92	32,23
2. RN	79,99	1,58	18,7	0,38	65	12,82	34,68
3. RA	83,38	1,65	17,8	0,35	54	10,76	30,54
4. RN	83,38	1,65	17,8	0,35	64	12,75	36,18

Ds = densidade do solo; Vp = volume de poros; ε = porosidade total; Q = vazão q = densidade de fluxo de água e v = velocidade média da água nos poros, n=2.

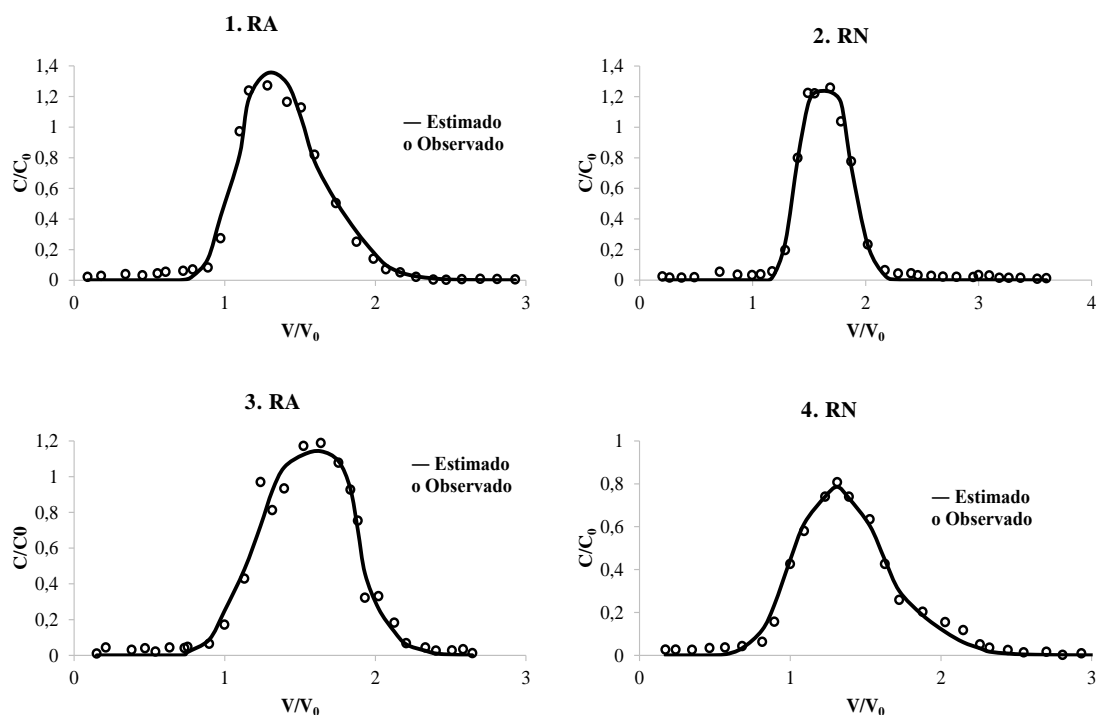
O ajuste do modelo CDE aos dados da curva de eluição do KBr para as amostras de solo com teores variados e semelhantes de Fe e Al, na vazão de 2,90 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> foram adequados (Figuras 1 e 2), pois os valores dos parâmetros hidrodispersivos foram

satisfatórios (Tabelas 6 e 7) em todos os ensaios, além de ter ocorrido uma simetria no trecho ascendente e descendente de cada uma das curvas, indicando o não-equilíbrio químico durante o processo de deslocamento miscível do brometo de potássio (NIELSEN & BIGGAR, 1962). As curvas de eluição e as curvas ajustadas pelo modelo CDE das amostras de solo passaram pelo ponto (0,5  $C/C_0$ ; 1,0  $V/V_0$ ), resultado refletido nos valores do fator de retardo (Figuras 1 e 2).

Os parâmetros hidrodispersivos da curva do traçador químico (KBr), foram considerados satisfatórios, estando os resultados do presente estudo de acordo com as literaturas científicas (OLIVEIRA et al., 2004, COSTA et al., 2006; CARMO et al., 2012).



**Figura 1:** Curvas de eluição do KBr ajustadas ao modelo CDE em colunas de solos saturadas com teores variados de Fe e Al. Amostras adubadas das áreas do município de Esperança-PB, com teores de Fe e Al variados (1. EA, 2. EA e 4. EA) e amostras não adubadas (3. EN e 5. EN).



**Figura 2:** Curvas de eluição do KBr ajustadas ao modelo CDE em colunas de solos saturadas com teores semelhantes de Fe e Al. Amostras adubadas das áreas do município de Remígio-PB, com teores semelhantes de Fe e Al (1. RA, 3. RA) e amostras não adubadas (2. RN, 4. RN).

Os valores das condições experimentais e dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com o KBr, para as amostras de solo estudadas, encontram-se apresentadas nas tabelas 6 e 7.

**Tabela 6:** Valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas amostras de Neossolos Regolíticos com teores variados de Fe e Al na camada de 0-10 cm

Amostras	R	T value R	D	Tvalue D	R <sup>2</sup>	Pe	λ
			cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>				Cm
1. EA	0,432	58,2	1,58	3,482	0,98	140	0,071
2. EA	1,223	64,29	1,94	3,395	0,95	181	0,055
3. EM	1,075	45,41	1,79	2,596	0,92	153	0,065
4. EA	1,255	56,44	1,22	2,446	0,93	265	0,038
5. EM	0,6426	29,56	7,7	3,134	0,95	37	0,27

R - Fator de retardo; T value R-significância do R; D – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica; T value de D-significância de D; R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação; Pe – número de Péclet ( $Pe = L.v/D$ ); λ– dispersividade ( $= D/v$ ).

**Tabela 7:** Valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas amostras de Neossolos Regolíticos com teores semelhantes de Fe e Al na camada de 0-10 cm

Amostras	R	Tvalue R	D cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	Tvalue D	R <sup>2</sup>	Pe	λ Cm
1. RA	0,83	0,11	3,14	0,145	0,98	103	0,097
2. RN	1,24	115,7	1,08	4,62	0,98	323	0,031
3. RA	1,18	37,4	4,29	3,909	0,97	71	0,14
4. RN	1,16	43,76	2,23	3,698	0,93	162	0,062

R - Fator de retardo; T value R-significância do R; D – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica; T value de D-significância de D; R<sup>2</sup> – coeficiente de determinação; Pe – número de Péclet ( $Pe = L.v/D$ ); λ– dispersividade ( $= D/v$ ).

Os valores do fator de retardo (R), nas amostras de solo 1. RA, 2. RN, 3. RA, 4. RN e 2. EA, 3. EN, 4. EA, na vazão de 2,90 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, ficaram próximos à unidade, indicando que o KBr sofreu pouca interações nessas amostras de solo (adsorção ou exclusão) (Tabelas 6, 7 e Figuras 1, 2).

Estudos com solos arenosos (92,5 g kg<sup>-1</sup> de areia) fertilizado com fontes orgânicas e inorgânicas obteve também valores de R 1,19 ± 0,01 para o KBr (KANG et al., 2011) e fator R = 1 (CARMO et al., 2010), resultados estes que corroboram com o presente estudo, que apresentou valores de R igual a 1, menores e maiores que 1.

As amostras (1. EA, 5. EN) (Tabela 6 e Figura 1), apresentaram um deslocamento entre o C/C<sub>0</sub> e o V/V<sub>0</sub>, indicado valores de fator de retardo abaixo da unidade, podendo está relacionado provavelmente com a ocorrência de fluxo preferencial gerado nas colunas de solo (OLIVEIRA et al., 2004; SILVA et al., 2015).

O fluxo preferencial ocorreu provavelmente quando a solução inserida no solo passou por um caminho preferencial no processo de transporte, percorrendo exclusivamente naquele local e lixiviando somente o soluto que ali se encontrava (BASSO & KIANG, 2017).

Segundo Van Genuchten & Wierenga (1986), quando R é menor que o valor unitário, indica que apenas uma fração da fase líquida atua no processo de transporte, podendo ser o caso em que a substância química é submetida há regiões relativas de água estacionárias que não participam do transporte convectivo.

Não houve diferença expressiva nos valores de dispersividade em ambas amostras de solo, uma vez que a dispersividade está diretamente relacionada com o diâmetro médio das partículas de solo (MILFONT et al., 2006). A justificativa para o fato é que as amostras estudadas trataram-se de um Neossolo Regolítico, com textura arenosa, e que

devido a essa textura apresentam predomínio de macroporos, favoráveis a uma maior distribuição e velocidades da água.

Em relação ao número de Péclet ( $Pe$ ), verificou-se que para ambas amostras de solos estudadas, os valores de  $Pe$  foram maiores que 10 (Tabelas 6 e 7), indicando que o processo predominante de transporte das curvas de eluição do KBr é do tipo convectivo (NOVY QUADRI, 1993).

### 3.2. Ensaio de transporte do pulso de fósforo

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentadas as curvas de eluição de P, aplicado por pulso. A concentração de P inicial na primeira alíquota amostrada, correspondeu à concentração de equilíbrio de P na coluna, admitindo-se uma concentração homogênea ao longo da mesma. Embora tenham sido percolados entre 50 a 60 volumes de poros ( $V_p$ ), a maior parte de P lixiviado foi translocado com 20  $V_p$ . Percebe-se que a partir de 40  $V_p$  a relação entre a concentração e o volume de poros começa a ficar relativamente constante. A variação na lixiviação de P nas amostras adubadas e não adubadas estão diretamente ligadas com os teores variados e semelhantes de óxidos de Fe e de Al (Tabelas 2 e 3).

A lixiviação de P, depende da adsorção e da precipitação de P no solo, que está diretamente ligada à textura e ao pH do solo (LEE & AO, 2013) e, principalmente, aos teores de Fe e de Al (FINK et al., 2016). As amostras com teores variados de Fe e de Al apresentaram valores de  $Fe_{ox}$  entre 0,165 à 0,349  $mg\ g^{-1}$  e de  $Al_{ox}$  de 0,047 à 0,522  $mg\ g^{-1}$ , enquanto para as amostras com teores semelhantes de Fe e de Al os teores de  $Fe_{ox}$  variaram de 0,191 à 0,454  $mg\ g^{-1}$  e de  $Al_{ox}$  variaram entre 0,105 à 0,571  $mg\ g^{-1}$  (Tabelas 2 e 3). Tal fato pode está relacionado com os teores de argilas que variaram numa mesma faixa entre de 27 à 61  $g\ kg^{-1}$  para ambas as áreas.

Estudando a mobilidade de fósforo em colunas com solo arenoso observaram que a camada de 10 cm apresentou valores de  $Fe_{ox}$  de 0,11  $mg\ g^{-1}$ ,  $Al_{ox}$  de 0,12  $mg\ g^{-1}$ , teores de argila de 52  $g\ kg^{-1}$ , pH em torno de 6,0 e teor de matéria orgânica de 11,4  $g\ kg^{-1}$  (AZEVEDO et al., 2018). Essas condições são semelhantes a do presente estudo, que também apresentou baixos teores de óxidos de Fe e de Al, de argila e pH entre 6,0 e 8,0, predominando o processo de mineralização, pois a relação C/P do esterco foi de 65, 11  $g\ kg^{-1}$ , ocorrendo a liberação do fósforo devido a relação  $C/P < 200$ .

Nessas condições a lixiviação de P foi dependente da concentração de P solúvel no solo ou seja, a redução da lixiviação de P na camada de 10 cm foi influenciada pelo



aumento da capacidade de adsorção de P (P lixiviado = 93 mg kg<sup>-1</sup>). Em adição, esses autores observaram que valores de P lixiviado na camada de 20 cm de 128 mg kg<sup>-1</sup> indicaram que a redução no deslocamento miscível de P foi influenciada pelos teores de óxidos de Fe e Al, pois apesar dos baixos teores nesses solos, contribuíram para a diminuição da mobilidade de P no solo.

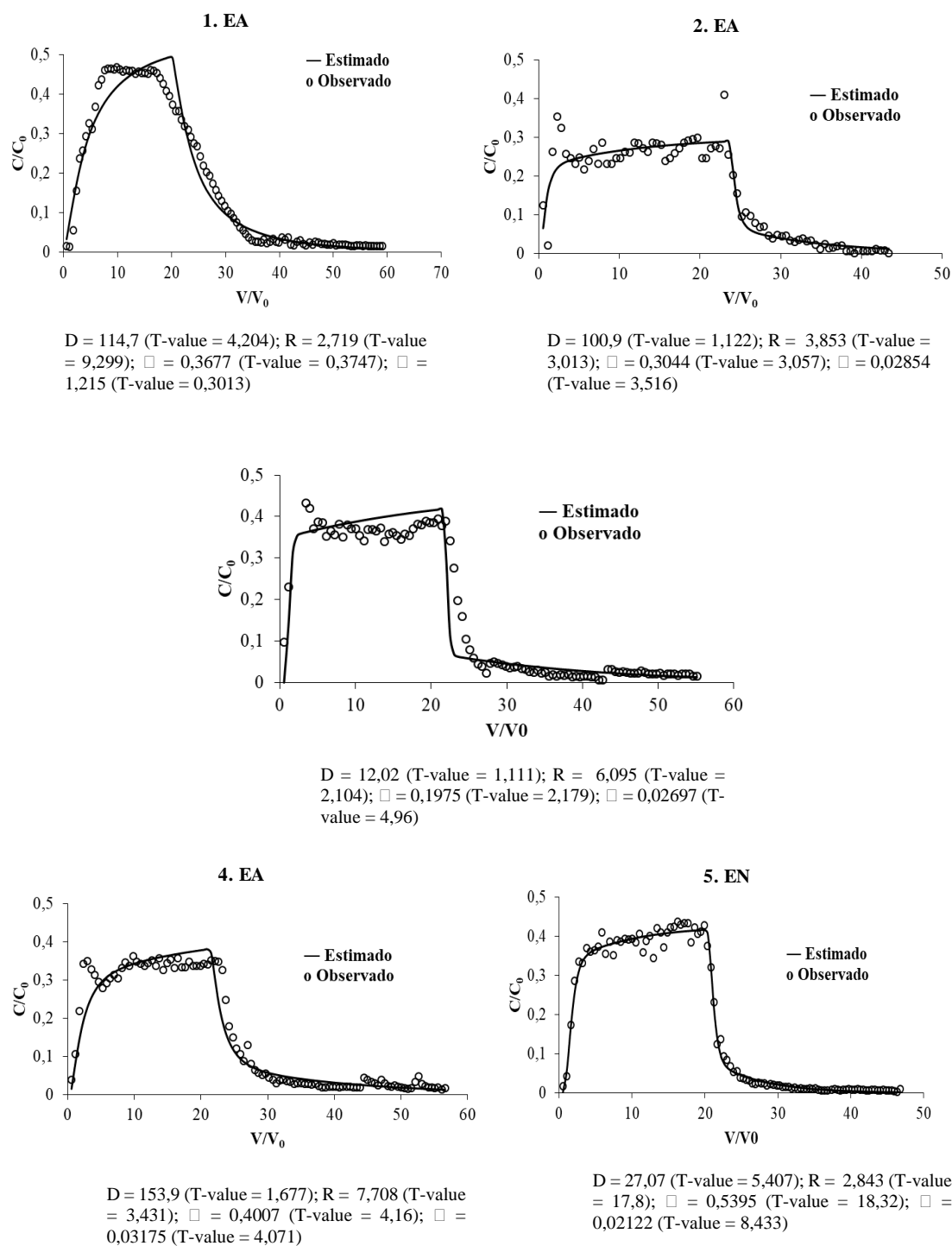
Os valores de deslocamento miscível de P para as áreas com teores variados de Fe e de Al variaram entre 298,9 à 341,9 mg L<sup>-1</sup> apresentando uma maior lixiviação de P, enquanto para as áreas com teores semelhantes de Fe e de Al variaram de 212,6 à 273,4 mg L<sup>-1</sup>, o que está relacionado com a presença dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade, nas áreas com teores semelhantes de Fe e de Al (1. RA, 2. RN, 3. RA e 4. RN) (Tabela 2), indicando que quanto maior a superfície específica que está relacionada com a espessura do cristal, consequentemente maior será a adsorção e menor lixiviação de P (VAN RANST, 1995).

Avaliando a influência dos óxidos de Fe e de Al em solos agrícolas bastante intemperizados observaram que à forte interação com a fase sólida (adsorção) e a formação de precipitados com Ca, Fe e Al, reduziram a mobilidade de P, limitando a concentração de fósforo na solução do solo e minimizando o risco de perdas de P por lixiviação (FINK et al., 2016).

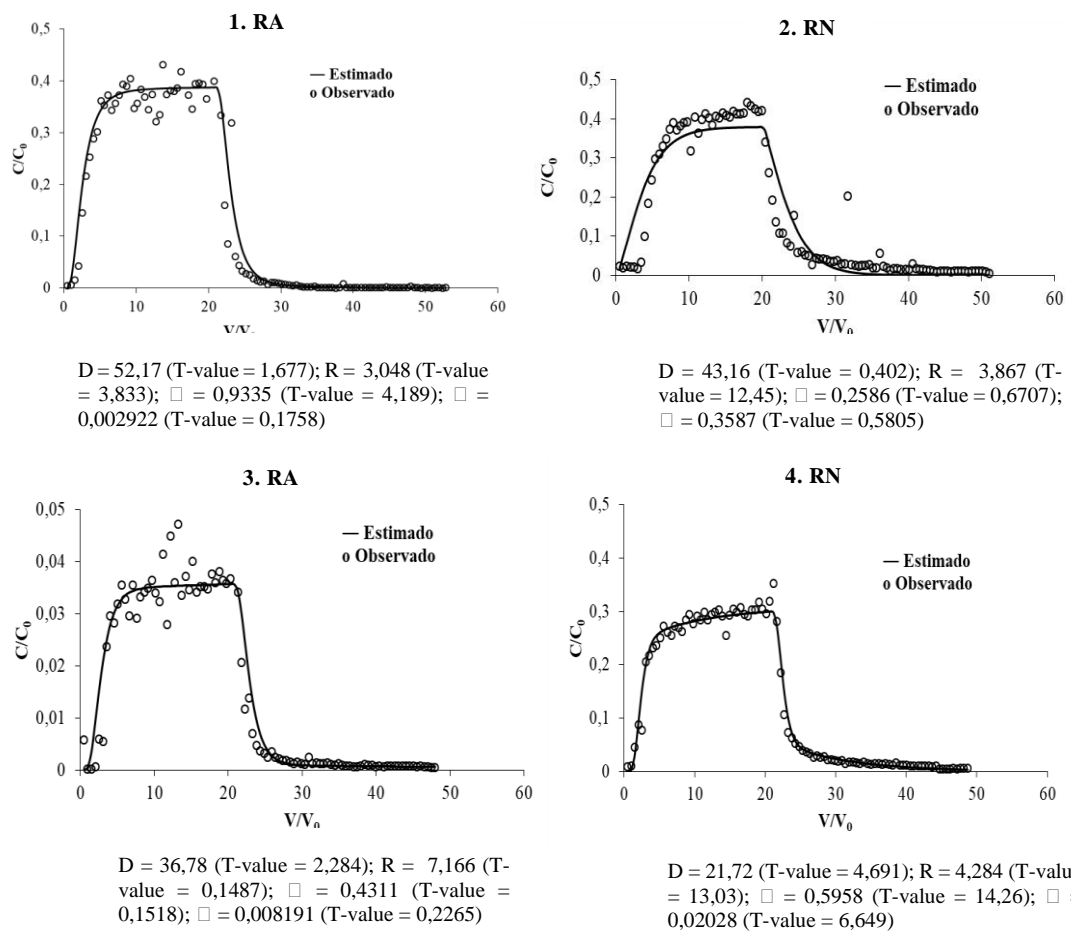
As curvas de eluição do P obtidas experimentalmente e ajustadas com o modelo CDE a dois sítios de sorção, calculado pelo STANMOD para as amostras de solo com teores variados e semelhantes de Fe e Al são apresentadas nas (Figuras 3 e 4).

As curvas de eluição do P apresentaram comportamento semelhante, independentemente dos teores de Fe e Al, sendo as curvas assimétricas devidas ao prolongamento da parte descendente da curva. A assimetria pode ser em virtude dos processos físicos e químicos ocorridos no solo, como a dependência do tempo nas cinéticas de sorção de fósforo e o processo de difusão (NOVY QUADRI, 1993).

Van Der Zee & Van Riemsdijk (1986) utilizando concentrações de P (0,04 - 0,2 mmol L<sup>-1</sup>) encontraram curvas de transporte de P com formas semelhantes aos resultados do presente trabalho. Os valores dos parâmetros hidrodispersivos são apresentados nas tabelas 8 e 9.



**Figura 3:** Curva de eluição de Pulso de P por deslocamento miscível com solução salina, em colunas de 10 cm de comprimento, com teores de Fe e Al variados nas amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em um Neossolo Regolítico, com teores de P numa faixa, muito alta. Alta e baixa. EA: Neossolo Regolítico adubada; EN: Neossolo Reogolítico não adubada; (—) Dados ajustados; (o) Dados observados.



**Figura 4:** Curva de eluição de Pulso de P por deslocamento miscível com solução salina, em colunas de 10 cm de comprimento, com teores de Fe e Al semelhantes nas amostras adubadas e não adubadas com esterco bovino em um Neossolo Regolítico, com teores de P numa faixa muito baixa. RA: Neossolo Regolítico adubado; RN: Neossolo Reogolítico não adubado; Dados ajustados; (o) Dados observados.

Os valores dos coeficientes de dispersão - difusão ( $D$ ) e o fator de retardo ( $R$ ) variaram entre as amostras com teores variados e semelhantes de Fe e de Al. A amostra (4. EA) apresentou  $D = 174,65 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$  (Tabela 8), enquanto a amostra (1. RA) apresentou  $D = 72,50 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$  (Tabela 9).

**Tabela 8:** Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE sem equilíbrio a dois sítios de sorção partir dos ensaios de lixiviação de fósforo no solo com teores variados de Fe e Al, na vazão de  $2,90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Variáveis	1. EA*	2. EA	3. EN*	4. EA	5. EN
<b>D (<math>\text{Cm}^2 \text{ h}^{-1}</math>)</b>	<b>607,85 ± 824,70</b>	56,09±63,38	<b>2856,51 ± 4022,72</b>	174,65±29,34	48,46±30,24
<b>Tvalue de D</b>	<b>2,32 ± 2,66</b>	1,20±0,12	<b>1,11 ± 0,00</b>	2,25±0,82	5,98±0,82
<b>R</b>	<b>4,50 ± 2,52</b>	6,24±3,38	<b>28,77±32,07</b>	7,11±0,85	3,00±0,22
<b>Tvalue de R</b>	<b>4,92 ± 6,20</b>	4,79±2,51	<b>28321,05 ± 40049,04</b>	2,83±0,85	15,08±3,85
<b>Pe</b>	<b>1,24 ± 1,38</b>	16,9±19,23	<b>14,43 ± 20,33</b>	1,81±0,41	6,83±4,30
<b>ω</b>	<b>1,25 ± 0,05</b>	0,04 ± 0,02	<b>0,01 ± 0,02</b>	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,00
<b>λ (cm)</b>	<b>21,21 ± 23,62</b>	1,7±1,94	<b>90,67 ± 127,73</b>	5,66±1,27	1,81±1,13
<b>R<sup>2</sup></b>	<b>0,92</b>	0,92	<b>0,85</b>	0,97	0,99

(\*) Amostras que não obtiveram êxito nos parâmetros estimados: D - coeficiente de dispersão-difusão; T value D-significância do D; R - fator de retardo; T value R-significância do R; ω - o número de Damkhöler; P<sub>e</sub> - número de Péclet ± desvio padrão; λ - dispersividade ± desvio padrão; r<sup>2</sup>- coeficiente de determinação. Médias de duas repetições ± - erro quadrático médio, calculado pelo CXTFIT; EA - Esperança adubada; EN - Esperança não adubada.

**Tabela 9:** Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste ao modelo CDE sem equilíbrio a dois sítios de sorção à partir dos ensaios de lixiviação de fósforo em Neossolos Regolíticos, com teores de Fe e Al semelhantes, na vazão de  $2,90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Amostras	1. RA	2. RN	3. RA	4. RN
<b>D (<math>\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}</math>)</b>	72,50±28,74	22,85±28,72	23,65±18,58	62,06±57,05
<b>Tvalue de D</b>	1,09±0,84	0,81±0,57	1,26±1,44	2,88±2,57
<b>R</b>	2,36±0,98	4,64±1,09	5,23±2,74	3,33±1,35
<b>Tvalue de R</b>	5,57±2,46	15,82±4,77	9,57±13,33	11,54±2,11
<b>Ω</b>	0,06 ± 0,09	0,20 ± 0,22	0,08 ± 0,01	0,20 ± 0,25
<b>Pe</b>	4,52±1,80	60,86±76,31	18,65±14,73	8,50±8,01
<b>λ (cm)</b>	2,4 ± 0,95	0,76 ± 0,96	0,77 ± 0,61	2,12 ± 2,00
<b>R<sup>2</sup></b>	0,92	0,92	0,94	0,97

D - coeficiente de dispersão-difusão; T value R-significância do D; R - fator de retardo; T value R-significância do R; ω - o número de Damkhöler; P<sub>e</sub> - número de Péclet ± desvio padrão; λ - dispersividade ± desvio padrão; r<sup>2</sup>- coeficiente de determinação. Médias de duas repetições ± - erro quadrático médio, calculado pelo CXTFIT; RA - Remígio Adubada; RN - Remígio não adubada.

Observa-se que as amostras de solos (4. EA e 1. RA) foram as que apresentaram os maiores valores de coeficiente de dispersão - difusão. Esses resultados comprovam a dependência direta entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e a velocidade média da água nos poros (v), pois quanto maiores os valores de v obtidos, maiores serão os valores de D.

A dependência entre D e v é corroborada quando se analisa o estudo desenvolvido por Van der Zee & Van Riemsdijk (1986) que estudando a lixiviação de fósforo no solo,

submeteu as colunas de solo a velocidade de  $0,18 \text{ cm h}^{-1}$  simulando precipitação pluviométrica natural, e obtiveram valores de  $D$  na ordem de  $9.10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ .

De acordo com Santos & Dumont (2007) quanto mais elevada a dispersividade, maior será a diferença entre a velocidade média da solução nos poros e a velocidade da solução dentro de poros individuais, assim, a frente de lixiviação torna-se mais dispersa no solo.

Para as amostras 1. EA\* e 3. EN\*, não foram obtidos resultados satisfatórios para os parâmetros estimados para dois sítios de sorção, pelo ensaio com o modelo convecção-dispersão (CDE) (Tabela 8). Houve diferença nos valores dos parâmetros encontrados, pois os valores de coeficiente de dispersão foram elevados com  $D$  variando de 607,85 à 2856,51  $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$ , ocorrendo assim também, variação nos dados das variáveis  $R$ ,  $Pe$  e  $\lambda$  (cm) (Tabela 8).

Os elevados dados do coeficiente de dispersão também foram encontrado no estudo de OLIVEIRA et al., (2004) trabalhando com Neossolo Quartzarênico na profundidade de 20 cm, de textura arenoso, amostras de solos deformadas,  $\text{pH} = 4,8$ , maior PCZ e teor de argila em torno de  $0,110 \text{ g Kg}^{-1}$ . Nas suas colunas de percolação de solo, adicionaram sete volumes de poros com solução de fosfato, velocidade  $557 \text{ cm h}^{-1}$  e fluxo de  $267 \text{ cm h}^{-1}$ , onde obtiveram alto coeficiente de dispersão-difusão  $D = 7386 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$  e menores valores de fator de retardo  $R = 7,04$ .

Esses valores de  $D$  são idênticos ao que foi encontrado nas amostras 1. EA\* e 3. EN\* do presente estudo, em decorrência da textura do solo. O presente trabalho apresentou diferença nos teores de  $\text{pH}$ , argila e fator de retardo considerados mais elevados, cujo valor de  $\text{pH} > 7$ , foi em torno de 7,93 e teor de argila de  $34 \text{ g Kg}^{-1}$  para 1. EA\* enquanto para 3. EN\* o  $\text{pH}$  foi de 8,02 e os teores de argila de  $61 \text{ g Kg}^{-1}$  e consequentemente apresentaram um menor ponto de carga zero (PCZ), ocorrendo predominância de cargas negativas nas superfícies das partículas do solo.

A exceção das amostras 1. EA\* e 3. EN\*, o fator de retardo ( $R$ ) variou de 3,00 a 7,11 para as demais amostras. O maior teor de fator de retardo foi para a amostra 4. EA, o que indica uma interação solo-soluto mais intensa (Tabela 8). Os valores do fator de retardo nas amostras com teores semelhantes de Fe e Al (1. RA; 2. RN; 3. RA e 4. RN) foram menores (Tabela 9).

Em relação as amostras com teores variados de Fe e de Al, os teores de Fe+Al são mais elevados (Tabela 2), pois os maiores teores de COT nas áreas com teores variados de Fe e Al pode ter interferido na adsorção de fósforo (Tabela 2), bloqueando os grupos

oxidrila na superfície dos óxidos de Fe e Al e originando quelatos de Fe e Al (OJEKAMI et al., 2011). Essa é uma das prováveis causas dos menores valores de fator de retardo observados nas amostras de solo (1. EA e 5. EN).

O número de Damkohler ( $\omega$ ) está vinculado ao coeficiente de transferência de massa. O  $\omega$  destaca a importância dos fenômenos de transferência difusiva entre as fases móvel e imóvel da água. Quanto mais elevado os valores do número de Damkohler ( $\omega > 1$ ), menor a resistência para a transferência do soluto entre as duas regiões, comprovando que a troca de água móvel e imóvel seja instantânea (SCHLINDWEIN, 1998) e que o modelo CDE-MIM não seja aplicado.

Assim, pelos resultados apresentados na Tabela 8 e 9 pode-se inferir que o modelo CDE pode ser utilizado para avaliar o destino de P na camada de 0-10 cm no Neossolo Regolítico estudado sob condições de saturação.

Os resultados para ambas amostras com teores semelhantes e variados de Fe e Al comprovam a dependência direta entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e a velocidade média da água nos poros (v), pois quanto maiores os valores de v obtidos, maiores serão os valores de D (APÊNDICE 2A).

Em relação a  $P_e$ , para as amostras 4. EA e 5. EN (Tabela 8) e as amostras 1. RA e 4. RN (Tabela 9), predominaram o movimento difusivo do P no solo, devido aos valores de  $P_e < 10$ . Entretanto, exceções foram observadas (1. EA\* e 3. EN\* (Tabela 8)); amostras (2. RN e 3. RA (Tabela 9)), que apresentaram teores de  $P_e$  elevados. A dispersividade ( $\lambda$ ) foi semelhante entre as amostras 2. RN e 3. RA nos dois sítios de sorção, variando apenas para as amostras 1. RA e 4. RN de 0,76 e de 2,4 cm. Enquanto para as amostras 2. EA, 4. EA e 5. EN variaram de 1,7; 5,66 e de 1,81 cm.

Alguns autores encontraram diferentes valores de  $\lambda$  e  $P_e$  para solos arenosos, com  $\lambda = 13,28$  cm e  $P_e = 1,5$  (OLIVEIRA et al., 2004) e  $\lambda = 0,005$  cm e  $P_e = 0,002$  (VAN DER ZEE & VAN RIEMSDIJK, 1986). Essa diferença nos valores de  $\lambda$  e  $P_e$  se deve a vários fatores como: o comprimento da coluna, a velocidade média da solução nos poros, a concentração de P inicialmente no solo e da solução percolante.

Portanto à lixiviação de fósforo em áreas de produção de agricultura familiar e a influência das propriedades físico-químicas no deslocamento de P em solos arenosos mostraram que chuvas e irrigações mal gerenciadas podem levar a percolação profunda e lixiviação de nutrientes.

#### **4. CONCLUSÕES**

1. Os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade contribuíram para a diminuição do transporte vertical de P nas camada de 10 cm em Neossolos Regolíticos Eutróficos da região Agreste paraibana;
2. A adubação continuada via esterco bovino tende a saturar os sítios de adsorção de P e aumentar seu transporte vertical no solo;
3. O modelo CDE representou adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do KBr e os dados de transporte de P em Neossolo Regolítico.

## REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, R. P.; SALCEDO, I. H.; LIMA, P. A.; FRAGA, V. S.; LANA, R. M. Q. Mobility of phosphorus from organic and inorganic source materials in a sandy soil. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**. p. 1 - 11, 2018.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, F. L. M.; SPAROVEK, G.. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**. v. 22, n. 6. p. 711–728, 2013.
- BASSO, J. B & KIANG, C. H. Retardamento e dispersão aniônica de cobre, potássio e cloreto em solos residuais do subgrupo Itararé no estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**. v. 31, n. 1, p. 117-133, 2017.
- BERGSTRÖM, L.; KICHMANN, H.; DJODJIC, F.; KYLLMAR, K.; ULÉN, B.; LIU, J.; ANDERSON, H.; ARONSSON, H.; BÖRJESSON, G.; KYNKÄÄNNIEMI, P.; SVANBÄCK, A.; VILLA, A. Turnover and Losses of Phosphorus in Swedish Agricultural Soils: Long-Term Changes, Leaching Trends, and Mitigation Measures. **Journal of Environmental Quality**. v. 44, p. 512 – 523, 2015.
- BORGES JÚNIOR, J. C. F.; FERREIRA A. Equações e programa computacional para cálculo do transporte de solutos do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.10, n.3, p.604–611, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Escritório de Pesquisas e Experimentação. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. **I. Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do estado da Paraíba. II. Interpretação para uso agrícola dos solos do estado da Paraíba**. Boletim Técnico, 15. Rio de Janeiro: SUDENE-DRN, 1972. 683p. Série Pedologia, 8.
- CARMO, A. I.; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M.; CORRÊA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do Vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.14, n.7, p.698–704, 2010.



CARMO, A. I.; ANTONINO, A. C. D.; NETTO, A. M. & CORREA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos da região irrigada do vale do São Francisco. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola. Ambiental.** v. 14, p. 698-704, 2012.

CAVALCANTI, F. J. de A. (Coord.). Recomendações de adubação para o estado de Pernambuco: 2a. aproximação. 2 ed. rev. Recife: IPA, p. 212, 2008.

COSTA, J. P. V.; BARROS, N. F.; ALBUQUERQUE, A. W.; MOURA FILHO, G. ; SANTOS, J. R. Fluxo difusivo de fósforo em função de doses e da umidade do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n.4, p.828–835, 2006.

COATS, K.H. & SMITH, B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Society of Petroleum Engineers Journal.** 4:73-84, 1964.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; BAVARESCO, J.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; BAYER, C. Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. **Soil and Tillage Research.** v. 155, p. 62–68, 2016.

GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H.; OLIVEIRA, F. F. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.1, p.99-105, 2008.

JADOSKI, S.O.; SAITO, L.R.; PRADO, C.; LOPES, E.C.; SALES, L.L.S.R. Characteristics of the Nitrate leaching in intensive farming areas. **Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia.** v.3, n.1 p.193-200, 2010.

KANG, J.; AMOOZEGAR, A.; HESTERBERG, D.; OSMOND, D. L. Phosphorus leaching in a sandy soil as affected by organic and inorganic fertilizer sources. **Geoderma**, v.161, p.194-201, 2011.

LEE, Y.; OA, SW. Nutrient transport characteristics of livestock manure in a farmland. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture.** 2:1, 2013.

MARTINEZ, M. A.; RAMOS, V. B. N.; MATOS, A. T.; OLIVEIRA, R. A.; COSTA, S. N. Influência da competição catiônica nos valores de fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão de zinco e cobre no solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**. V. 5, n. 2, p. 211 – 215, 2001.

MENEZES, R. S. C.; SALCEDO, I. H. Mineralização de N após incorporação de adubos orgânicos em um Neossolo Regolítico cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.4, p.361-367, 2007.

MILFONT, M. L. B.; ANTONINO, A. C. D.; MARTINS, J. M. F.; NETTO, A. M. & CORREA, M. M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do vale do rio São Francisco. **Revista brasileira de ciências agrárias**. v. 1, p.81-87, 2006.

MOREIRA, D.A.; MARTINEZ, M.A.; SOUZA, J.A.R.; MATOS, A.T.; REIS, C.; BARROS, F.M. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de metais pesados em resíduos de construção civil e demolição. **Revista Ambiente & Água**. v. 5, n. 2, p. 77-86, 2010.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

NIELSEN, D.R., BIGGARD, J.W.. Miscible displacement. 3. Theoretical considerations. **Soil Science Society of America, Proceedings**. v. 26, n. 3, p. 216-221, 1962.

NOVY-QUADRI, M.G. **Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés. Application au pentachlorophenol**. Tese (Doutorado) Université Joseph Fourier, Grenoble I, França. p. 204, 1993.

OJEKAMI, A.; IGE, D.; HAO, X.; AKINREMI, O. Phosphorus Mobility in a Soil with Long Term Manure Application. **Journal of Agricultural Science**. v. 3, n.3, p.25-38, 2011.

OLIVEIRA, E. M. M.; RUIZ, H. A.; FERREIRA, P. A.; ALVAREZ, V. V. H.; BORGES JÚNIOR, J. C. F. Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de fosfato, potássio e amônio em solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.8, n.2/3, p.196-203, 2004.

OLIVEIRA, L. F. C.; NOGUEIRA, J. G.; FRIZZARIM, S. S.; FIA, R.; FREITAS, J. S.; FIA, F. R. L. Sorção e mobilidade do lítio em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 18, n.2, p. 139 – 148, 2013.

SANTOS, J. J.; DUMONT, S. N. Análise de sensibilidade do modelo “midi” aplicado ao deslocamento de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. In: ENCONTRO TÉCNICO-CIENTÍFICO DA 7ª ECOLATINA, Anais. Belo Horizonte, 2007.

SILVA, L. P.; MIRANDA, J. H.; OLIVEIRA, L. A.; JOSÉ, J. V. Effect of companion ion on nitrate displacement through transport parameters analysis. **Engenharia Agrícola –Jaboticabal**. v.35, n.1, p.51-62, 2015.

SCHINDWEIN, S. L. Parametrização do transporte dispersivo de solutos em solos estruturados: heterogeneidade do meio, percurso de transporte e modelagem. **R. Brasileira de. Ciência do Solo**. v. 22, p. 173-179, 1998.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; ANGHINONI, I.; BISSANI, C. A.; CAMARGO, F. A. O.; WIETHÖLTER, S. Manual de Adubação e de Calagem. Para os estados do Rio Grande do Sul Santa Catarina. p. 51, 2004.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília – DF : Embrapa Solos, p. 1 – 573, 2017.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. **Geoderma**, v. 38, p. 293-309, 1986.

VAN GENUCHTEN, M.Th.; VAN DAVIDSON, J.M.; WIERENGA, P.J. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. **Soil Science Society of America Proceedings**. Madison, n.38, p.29-35, 1974.

VAN GENUCHTEN, M.Th.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: BLACK, C.A. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Madison: **Soil Science Society of America** pt. 1: Physical and mineralogical methods, (American Society of Agronomy, 9), p.1025-1054, 1986.

VILELA, N. M. S.; THEBALDI, M. S.; LEAL, B. P.; SILVA, A. V.; MARTINS, I. P. Transport parameters of potassium from different sources in soil columns. *Engenharia Agrícola – Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering*. v. 38, n. 1, p.135-141, 2018.

### **CAPÍTULO 3**

## **CINÉTICA DE SORÇÃO DO P EM NEOSSOLO REGOLÍTICO EUTRÓFICO EM ÁREAS DE AGRICULTURA FAMILIAR**

### **RESUMO**

O uso de esterco bovino, como fonte de P em um Neossolo Regolítico Eutrófico, tem sido utilizado nas propriedades de agricultura familiares localizadas na região do Agreste paraibano. No entanto, as doses são aplicadas empiricamente o que tem levado as perdas de P por lixiviação. Nessa pesquisa hipotetizamos que a mobilidade de P no solo foi influenciada pela presença de óxidos de Fe e de Al de baixa cristalinidade, mesmo em pequena quantidade na fração mineral. O objetivo desse estudo foi avaliar a cinética de sorção na lixiviação de P na camada de 0-10 cm em um Neossolo Regolítico. Foram selecionadas nove áreas (adubadas e não adubadas) nos municípios de Esperança e Remígio, no qual foram separadas em função dos teores variados e semelhantes de óxidos de Fe e de Al. Foram realizadas análises físico-químicas, lixiviação com pulso de P ( $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em colunas de lixiviação, determinação da adsorção e dessorção e determinação da capacidade máxima de adsorção de P ( $Q_{\text{max}}$ ), mineralogia (DRX) e a quantificação dos teores totais de elementos (FRX) nas frações areia, silte e argila. A maior taxa de adsorção de P ocorreu nas amostras de solo com teores variados de Fe e de Al referente ao município de Esperança. Enquanto o comportamento das curvas de dessorção de fosfato, foram idênticas para todas as áreas, independente da adubação com esterco, pois, o fosfato dessorvido diminuiu exponencialmente. Essas áreas, independente de terem sido adubadas ou não apresentaram uma maior taxa de adsorção do P pelos óxidos de Fe e de Al e uma diminuição da lixiviação de P. Já nas áreas de Remígio adubadas e não adubadas, com teores de Fe e Al semelhantes, a cinética de adsorção e dessorção do fosfato também foi rápida na fase inicial, tornando-se lenta ao longo do tempo, mantendo-se constante ao final da reação. Essas áreas apresentaram a taxa de dessorção maior do que a taxa de adsorção e um aumento na lixiviação de P, indicando que essa adsorção foi influenciada pela presença da goethita (Gt) na fração argila, pelas baixas doses de P via adubação orgânica e devido também o próprio solo apresentar teores iniciais de P muito baixo, quando comparado com as áreas de Esperança.

**Palavras chaves:** Transporte vertical de P; parâmetros cinéticos e fração argila do RR.

## ABSTRACT

The use of bovine manure as a source of P in an Eutrophic Regosol has been used in the family farms located in the Agreste region of Paraíba State. However, the rates are applied empirically which has led to losses of P by leaching. In this research we hypothesized that the mobility of P in the soil was influenced by the presence of Fe and Al oxyhydroxides of low crystallinity, even in a small amount in the mineral fraction. The objective of this study was to evaluate the sorption kinetics in the leaching of P in the 0-10 cm layer in a Regosol in the Agreste region of Paraíba. Nine areas (fertilized and non-fertilized) were selected in the municipalities of Esperança and Remígio, where they were separated according to the varied and similar contents of Fe and Al oxyhydroxides. Physicochemical analyzes, leaching with P ( $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in leach columns, determination of adsorption and desorption and determination of the maximum adsorption capacity of P ( $Q_{\text{max}}$ ), mineralogy (XRD) and quantification of total element content (FRX) in sand, silt and clay fractions. The highest adsorption rate of P occurred in soil samples with varying levels of Fe and Al in the municipality of Esperança. While the behavior of the phosphate desorption curves were identical for all areas, regardless of manure, the desorbed phosphate decreased exponentially. These areas, regardless of whether they were fertilized or did not present a higher rate of phosphorus adsorption by Fe and Al oxyhydroxides and a decrease of P leaching, respectively. In fertilized and unfertilized Remígio areas with similar Fe and Al contents, the adsorption and desorption kinetics of the phosphate was also fast in the initial phase, becoming slow over time, remaining constant at the end of the reaction. These areas had the desorption rate higher than the adsorption rate and an increase in the leaching of P, indicating that this adsorption was influenced by the presence of goethite (Gt) in the clay fraction, by the low P doses via organic fertilization. also the soil itself presents very low initial P contents when compared to the Esperança areas.

**Keywords:** P losses; kinetic parameters of P and clay fraction of RR.

## 1. INTRODUÇÃO

As aplicações anuais de esterco bovino em áreas de agricultura familiares são contínuas, principalmente em Neossolos Regolíticos da região Nordeste, onde vários trabalhos demonstraram que a acumulação dos teores de fósforo nas camadas superficiais são significativas, ocasionando suas perdas por lixiviação ( GALVÃO et al., 2008) para camadas mais profundas (GALVÃO; SALCEDO, 2009).

Nas áreas de agricultura familiar da região semiárida e do Agreste paraibano, localizados nos municípios de Remígio e de Esperança predominam o uso de esterco bovino como fonte de nutrientes, principalmente de N e de P (MENEZES & SALCEDO, 2007). O solo predominante nessas áreas de agricultura familiares é o Neossolo Regolítico. A geologia local do município de Esperança e Remígio são constituída por suíte calcialcalina de alto potássio Esperança (CK)-monzonito à monzogranito (CPRM, 2005).

A dinâmica do fósforo está associada a sua forte interação com a fase sólida (adsorção), notadamente em óxidos de Fe e de Al e devido sua precipitação com Ca, que ocasiona a redução da concentração de P na solução do solo (ABDALA et al., 2015). Essa dinâmica é complexa e é influenciada por diversos fatores do solo, tais como a textura, mineralogia (NOVAIS & SMYTH, 1999; TOKURA et al., 2011), sistemas de manejo (PEREIRA et al., 2010), adubações minerais e orgânicas (GUARDINI et al., 2012), fatores ambientais bióticos e abióticos (RESENDE et al., 2011) e sorção (HADGU et al., 2014).

Diante disso, para se avaliar os parâmetros cinéticos de sorção de P é fundamental o conhecimento da composição química, a mineralogia da fração argila e os teores de óxidos cristalinos ( $Fe_{DCB}$  e  $Al_{DCB}$ ) e amorfos ( $Fe_{ox}$  e  $Al_{ox}$ ) dos solos. A relação entre a capacidade máxima de adsorção de fosfato ( $Q_{max}$ ) e os teores de  $Fe_{(ox)}$  e  $Al_{(ox)}$  é mais evidente quando interpretados de acordo com van der Zee e van Riemsdijk (1988). De acordo com esses autores a capacidade desses óxidos em adsorver P é aproximadamente igual à metade da soma de suas concentrações (AZEVEDO et al., 2018).

Além dos parâmetros cinéticos de sorção e mineralogia da fração argila, resultados de pesquisas têm mostrado que a lixiviação de P pode ocorrer em algumas situações, tais como em solos estruturados com fluxo preferencial (SHARPLEY et al., 2003) e em solos arenosos (OJEKAMI et al., 2011; KANG et al., 2011).

Apesar dos baixos teores de argila em solos arenosos, nesses solos é observado redução de adsorção de P em virtude da predominância de cargas negativas nos filossilicatos (p. ex., as esmectita, ilita que são minerais (2:1) independentes de pH e a caulinita mineral 1:1 dependente de pH). O solo do presente estudo apresentaram pH em torno de 6,0 predominando a taxa de dessorção e em pH 8,0 à adsorção nas áreas adubadas e não adubadas, mesmo quando submetidos à adubações sucessivas. Nos solos arenosos a lixiviação também é favorecida devido a saturação dos solos com P, aliado a baixa capacidade de sorção desse elemento pela fração areia.

A capacidade máxima de adsorção de P é avaliada através do estudo das isotermas de Langmuir e de Freundlich (TAMUNGANG et al., 2016). Na presente pesquisa foi utilizado apenas a isoterma de Langmuir, que baseia-se na adsorção em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independentemente da quantidade de material adsorvido.

A maior vantagem da equação de Langmuir sobre as demais isotermas é que a  $Q_{max}$  e a constante relacionada com a energia de adsorção ( $K_L$ ) podem ser calculadas e relacionadas com os atributos do solo (NOVAIS; SMYTH, 1999).

Diante do exposto, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a cinética de sorção de P em um Neossolo Regolítico eutrófico típico nos municípios de Remígio e Esperança, estado da Paraíba. Com o objetivo de testar ou investigar as seguintes hipóteses: a) Além das variações dos teores de Fe e de Al, o aumento do grau de saturação do solo, pelo uso de esterco bovino, resultará no aumento do transporte de P, devido a diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção de P; b) A maior capacidade média de adsorção de P resultará numa menor energia de ligação e menor lixiviação de P; c) Os parâmetros cristalográficos de óxidos de ferro da fração argila dos Neossolos Regolíticos influenciaram a adsorção de P independente da adubação.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Descrição da área de estudo**

A descrição da área de Estudo é a mesma do item 2.1 do material e métodos do capítulo 2.

### **2.2. Descrição da coleta, preparo e seleção das amostras de solo**



A descrição da coleta, preparo e seleção das amostras de solo é a mesma do item 2.2 do material e métodos do capítulo 2.

### **2.2.1. Caracterização física do solo**

Os procedimentos físicos empregados neste capítulo possuem a mesma descrição do item 2.1 e 2.2.1 do material e métodos do capítulo 1 e 2. Os resultados dos parâmetros supracitados encontram-se na tabela 1 do capítulo 2.

### **2.2.2. Caracterização química do solo**

Os procedimentos químicos empregados neste capítulo possuem a mesma descrição do item 2.1 do material e métodos do capítulo 1 e 2. Os resultados dos parâmetros supracitados encontram-se nas tabelas 2 e 3 do capítulo 2.

## 2.3. Ensaios de sorção

### 2.3.1. Cinética de adsorção e dessorção (Coluna)

Os dados experimentais do deslocamento miscível de fósforo foram submetidos aos modelos de cinética de adsorção e dessorção de P de pseudo-equação de primeira ordem.

$$P_{ads} = A * (1 - e^{-kx}) \quad (1)$$

Em que:

$[P]_{ads}$  - concentração de P adsorvido [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]; A – concentração máxima de fósforo em equilíbrio com a solução; k – taxa de adsorção de fósforo.

$$P_{dess} = A * (e^{-kx}) \dots\dots\dots (2)$$

Em que:

$[P]_{dess}$  – concentração de P dessorvido [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]; A – concentração máxima de fósforo no tempo 0; k – taxa de dessorção de fósforo

Os dados obtidos no ensaio de cinética de sorção de “coluna” foram ajustados por meio de equações de cinética de primeira ordem, utilizando o programa Sigma Plot 10 (SYSTAT SOFTWARE, 2006).

### 2.3.2. Cinética de dessorção com uso de P fitas de ferro

A cinética de dessorção do fósforo foi obtida utilizando-se papel impregnado com ferro (Fitas-Fe) (VAN DER ZEE et al., 1987). Uma vez finalizada a aplicação da lâmina de lixiviação com solução salina, as colunas de solo foram desmontadas e subamostras foram secas ao ar, as quais foram submetidas a extrações sucessivas de P utilizando fitas-Fe, até que a capacidade de renovação do P em solução pela fase sólida fosse esgotada.

Para tanto, 3 g de solo após o ensaio de deslocamento miscível de cada coluna foram pesadas, agitadas com 30 ml de água deionizada junto com 3 fitas-Fe em tubo de centrífuga de 50 ml durante os períodos de 1, 7, 22, 28, 43, 48, 72, 88 e 105 horas. Após cada tempo as fitas foram lavadas (0,5 ml de água deionizada para cada face) e trocadas. Em seguida as fitas lavadas foram transferidas para tubos de centrífuga contendo 50 ml de solução sulfúrica a  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), agitadas por 24 horas e determinado o P do extrato (MURPHY & RILEY, 1962).

Os dados obtidos da dessorção de P com fitas de Fe foram processados pelo programa Sigma Plot 10 (SYSTAT SOFTWARE, 2006), estimando-se o P adsorvido na superfície do solo ( $Q_{ini}$ ) e a taxa de dessorção ( $k_d$ ) (equação 6), considerando o primeiro termo da equação igual a zero pela presença de uma superfície de alta afinidade por P e de elevada capacidade de extrair P do solo (Fitas-Fe) (VAN DER ZEE et al., 1987).

$$\frac{\partial [P]_{ads}}{\partial t} = -k_d Q \quad (3)$$

Integrando a equação 35 com as condições:

$$T = 0; \quad [P]_{ads} = Q_{ini} \quad (4)$$

A quantidade dessorvida de P foi dada por:

$$Q = Q_{ini} - [P]_{ads}(t) \quad (5)$$

Que resulta em:

$$Q = y_0 + Q_{ini} * \{1 - \exp(-k_d t)\} \quad (6)$$

Em que: Q - fósforo dessorvido pelas fitas [ $M M^{-1}$ ];

$Q_{ini}$  - P inicialmente adsorvido na superfície dos colóides [ $M M^{-1}$ ];

$Y_0$  = pulso de P

$k_d$  - taxa de dessorção [ $T^{-1}$ ];

t - tempo [T].

Essa análise de cinética de dessorção foi utilizada para retirar o P retido na superfície dos colóides do solo. Para quantificar o processo de dessorção procurou-se inicialmente retirar o P presente nas amostras de solo das áreas adubadas e não adubadas.

As concentrações de Pw determinadas nos experimentos de laboratório foram também estimadas pelo cálculo teórico proposto por Campillo (1999), que envolve o conhecimento do  $K_L$  (Constante de Langmuir) e os teores de Fe e Al extraídos por oxalato

de amônio (Equação 7). Esta equação oferece um potencial diagnóstico importante para os solos arenosos da região.

$$C_e(P_w) = 1/2(C - 1/k + \sqrt{C^2 + \frac{1}{K^2}} + 2/K(C + 2Q_{max}R_e)) \quad (7)$$

Em que:

$P_w$  = concentração na solução de equilíbrio ( $M L^{-3}$ );  $K$  = constante de Langmuir, relacionada com energia de ligação ( $L^3 M^{-1}$ );  $C = R(Q_0 - Q_{max})$ ;  $Q_{max}$  = capacidade máxima de adsorção de P ( $M M^{-1}$ ) estimada como  $0,16 \cdot (Fe + Al)_{ox}$ ;  $Q_0 = P$  dessorvido ( $M M^{-1}$ );  $R_e$  = relação solo/solução

### 2.3.3. Determinação dos parâmetros de sorção

A estimativa dos parâmetros de sorção de P foi realizada a partir do método “batch”. As concentrações de P das soluções de equilíbrio utilizadas para o ajuste das isotermas de Langmuir (ALVAREZ V. et al., 2000) corresponderam a 0; 6; 10; 16; 20; 30; 36; 40; 50 e 60  $mg L^{-1}$ . Foram pesadas 2,5 g de TFSA e adicionadas a tubos falcon de 50 ml. Em seguida, foi adicionado 25 mL da solução de  $CaCl_2$  0,01  $mol L^{-1}$ , contendo P de acordo com as concentrações já mencionadas. Após agitação horizontal por 16 h, foi extraído o teor de P na solução de equilíbrio (sobrenadante) e posteriormente determinado por colorimetria (MURPHY & RILEY, 1962).

A concentração adsorvida foi determinada a partir da equação 8 (SOARES & CASAGRANDE, 2009) para estimar a quantidade de P adsorvido inicial ( $Q_{ini}$ ) (VAN DER ZEE et al., 1987):

$$[P]_{ads} = \frac{V_{solução}[(C_0 - C_e)]}{M_{solo}} \quad (8)$$

Em que:

$P[ads]$ : fósforo adsorvido [ $M M^{-1}$ ];

$V_{solução}$ : volume da solução [ $M L^{-3}$ ];

$C_0$ : concentração inicial de equilíbrio [ $M L^{-3}$ ];

$C_e$ : concentração remanescente na solução de equilíbrio [ $M L^{-3}$ ];

$M_{solo}$ : massa de solo.

Os dados obtidos no ensaio de “batch” foram ajustados pela equação de Langmuir (equação 9) utilizando o programa Sigma Plot 10 (SYSTAT SOFTWARE, 2006).

A equação da isoterma de Langmuir descreve um processo de adsorção rápido e reversível do P na superfície de óxidos e metal-fosfatos presentes no solo.

$$[P]_{ads} = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Em que:

$[P]_{ads}$  - concentração de P adsorvido  $[M M^{-1}]$ ;

$Q_{max}$  - capacidade máxima de adsorção de P do solo  $[M M^{-1}]$ ;

$K_L$  - constante relacionada com energia de ligação entre o solo e P  $[L^3 M^{-1}]$

$C_e$  - concentração remanescente na solução de equilíbrio  $[M L^{-3}]$ .

## 2.4. Análise mineralógica

### 2.4.1. Difratometria de Raios - X (DRX) e fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de difratometria de Raios-X (DRX) foram realizadas no Instituto Nacional do Semiárido (INSA) em Campina Grande-PB e na Universidade Federal Rural de Pernambuco, Campus Garanhuns-PE.

A matéria orgânica das amostras foi eliminada com hipoclorito de sódio e a desferriificação foi realizada pelo método ditionito-citrato bicarbonato de sódio (MEHRA & JACKSON, 1960). A fração areia foi separada por peneiramento, enquanto que sedimentação e sifonamento seguido de centrifugação foram utilizados para separar as frações silte e argila (MEHRA & JACKSON, 1960; TEIXEIRA et al., 2017).

A identificação dos minerais da fração areia e silte foi realizada em lâminas em pó, enquanto os argilominerais foram identificados a partir de laminas orientadas de acordo com os seguintes tratamentos: i) K em temperatura ambiente (25°C) e K aquecido em 350°C e 550°C; ii)  $Mg^{2+}$  em temperatura ambiente (25°C) e  $Mg^{2+}$  solvatada com etileno glicol (EG). Os difratogramas foram obtidos numa escala de 3 a 70°2 $\theta$  para a fração areia e silte e de 5 a 45°2 $\theta$  para a fração argila, ambos com velocidade angular do goniômetro de 1°2 $\theta$  min<sup>-1</sup> com passo de 0,01s. O difratômetro utilizado é da marca Bruker, modelo D2 Phaser, operando com radiação K $\alpha$  de cobre, 30 kV e 15 mA.

A fração areia, silte e argila não desferriificadas também foram submetidas a análise de fluorescência de Raios-X no INSA. O equipamento utilizado foi o S2 Ranger,

da marca Bruker, modelo equipado com tubo de Cobre (Cu). Por essa análise foi obtido o percentual de elementos na faixa do sódio (Na) ao urânio (U).

#### **2.4.2. Parâmetros cristalográficos de óxidos de Fe na fração argila**

Os parâmetros cristalográficos da goethita da fração argila foram calculados apenas para as áreas adubadas e não adubadas de Remígio, devido os solos de Esperança não apresentarem picos de goethita com alta intensidade que permitissem a realização de tais cálculos. Para essa análise foi inicialmente realizada a concentração dos óxidos de ferro da fração argila por meio do tratamento com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (0,5g argila/50 ml de solução), segundo método de Norrish & Taylor (1961) modificado por Kämpf & Schwertmann (1982). As amostras foram trituradas em almofariz na presença de NaCl (halita). Esse último foi utilizado com padrão interno a fim de se corrigir distorções instrumentais (posição e largura a meia altura dos picos). As lâminas foram montadas em pó e os difratogramas foram obtidos numa velocidade angular lenta do goniômetro (0,1°2θ min<sup>-1</sup>).

Os parâmetros cristalográficos da goethita (Gt) foram obtidos com base nos reflexos (110) e (111) (TORRENT & CABEDO, 1986). A posição dos picos e à largura à meia altura (LMA) da NaCl (halita) foi utilizada para corrigir os valores das posições dos picos e da LMA da Gt. O diâmetro médio do cristalito (DMC) da Gt foi calculado por meio da equação ajustada por Melo et al. (2001) a partir dos dados apresentados por Klug & Alexander (1954). Para obtenção dos valores de superfície específica (SE) da Gt admitiu-se o formato isodimensional (FONTES & WEED, 1991; SCHWERTMANN & KÄMPF, 1985). Em seguida, utilizou-se no cálculo a forma geométrica da esfera com diâmetro igual ao DMC (110). A substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na estrutura da Gt foi calculada segundo (SCHULZE, 1984).

#### **2.5. Análise estatística**

Os fatores estudados na sorção de P foram analisados por meio do programa MVSP 4.2, version trial, o qual determinou a correlação de Pearson, a análise de componentes principais (ACP) e a análise de agrupamento das variáveis em estudo. Inicialmente, os dados de sorção foram submetidos à correlação de Pearson e em seguida

a análise de componentes principais (ACP) para avaliar a significância das variáveis estudadas e a relação entre elas na lixiviação de P.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Cinética de sorção em colunas de solo**

##### **3.1.1. Sorção acumulada de P em função do tempo com teores variados de Fe e de Al, áreas adubadas e não adubadas de Esperança**

A maior parte do processo de adsorção ocorreu nos primeiros minutos de contato com a solução de  $0,6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ , por um período de 193 min. Em seguida procedeu-se ao deslocamento miscível, com 50 % do P adsorvido no tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) entre 0,313 à 0,727, tanto para as áreas adubadas quanto para as não adubadas (Figura 1, A, C, E, G, I).

Enquanto os sítios de adsorção estavam sendo ocupados, o processo de adsorção ao longo do tempo tendeu a diminuir, até atingir o equilíbrio (Figura 1, A, C, E, G, I). De forma geral, os solos arenosos são saturados mais rápido, devido aos menores teores de argila, ocasionando a lixiviação de P (KANG et al., 2011).

A dinâmica do P nos solos estudados de textura arenosa foi influenciada pela presença de óxidos de Fe e de Al de baixa cristalinidade, pois mesmo presentes em pequenas quantidades, contribuíram diretamente na adsorção de P. Em solos calcários do Irã, as diferenças no P extraído por vários métodos indicaram forte influência da textura do solo na sorção do P, ocorrendo menor sorção em solos arenosos e maior sorção nos argilosos (JALALI & JALALI, 2016). Esses resultados contrastam com os dados da presente pesquisa que mostraram que a adsorção foi influenciada pelos óxidos de Fe e de Al de baixa cristalinidade, mesmo em pH entre 6,0 e 8,0 e não pelos teores de Ca que foram classificados como baixos em ambas as áreas (Tabelas 2 e 3 do capítulo 2).

Os teores de óxidos de Fe e de Al contribuem para a cinética de sorção de P influenciando a sua mobilidade no solo (PÉREZ et al. 2014; TAMUGANG et al., 2016). Além de outros fatores como teor de argila, de matéria orgânica (HADGU et al., 2014), pH (CHAVES et al., 2009), alumínio trocável (MOREIRA et al., 2006) e P remanescente (CORRÊA et al., 2011). Alguns destes fatores citados pelos autores acima, como os teores de óxidos de Fe e de Al e o teor de argila, influenciaram a sorção de P do presente trabalho nas áreas adubadas e não adubadas, foram capazes de reter o fósforo.

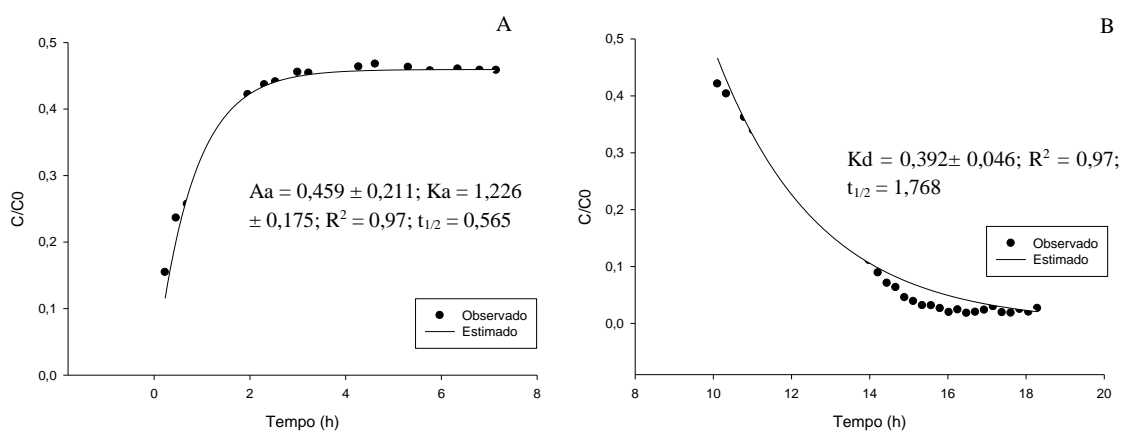
A capacidade máxima de adsorção de P e as perdas por deslocamento miscível de P do Neossolo Regolítico do presente trabalho foram influenciadas pelos teores de óxidos de Fe e de Al (Figura 9). No estudo de adsorção e dessorção de fosfato em Latossolos e Argissolos subtropicais sob preparo convencional e plantio direto foi demonstrado estatisticamente que a adsorção máxima de fósforo foi também dependente dos teores de óxidos de Fe (FINK et al. 2016b).

Os dados semiquantitativos de fluorescência de Raios - X (FRX) do  $P_2O_5$  encontrados nas amostras com teores variados de Fe e de Al apresentaram 0,18% de  $P_2O_5$  na fração argila das amostras adubadas, onde a relação C/P do esterco foi de 65,11 g kg<sup>-1</sup>, indicando uma relação C/P < 200 ocorrendo maior mineralização e maior liberação de P, enquanto nas amostras não adubadas apresentaram menor valor de  $P_2O_5$  (0,11% ) (Apêndice 10).

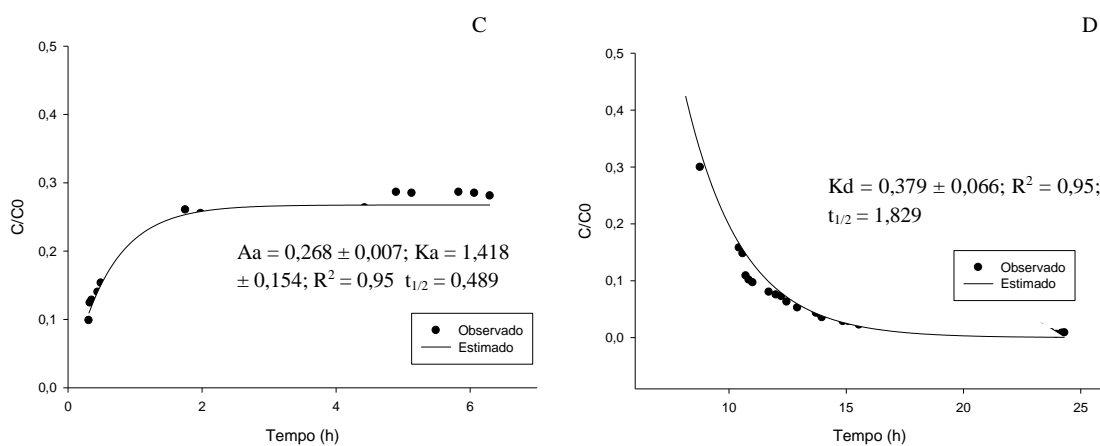
De acordo com Gérard (2016), os cálculos exploratórios de um solo ferralítico que a caulinita pode reter até 85% de fosfato na fração argilosa, e até 15% na fração arenosa. O comportamento específico da sorção de fosfato em argilominerais em função do pH é importante para o manejo das interações solo-raiz, a fim de aumentar a disponibilidade de fósforo para as plantas.



1. EA – A: Adsorção e B: Dessorção

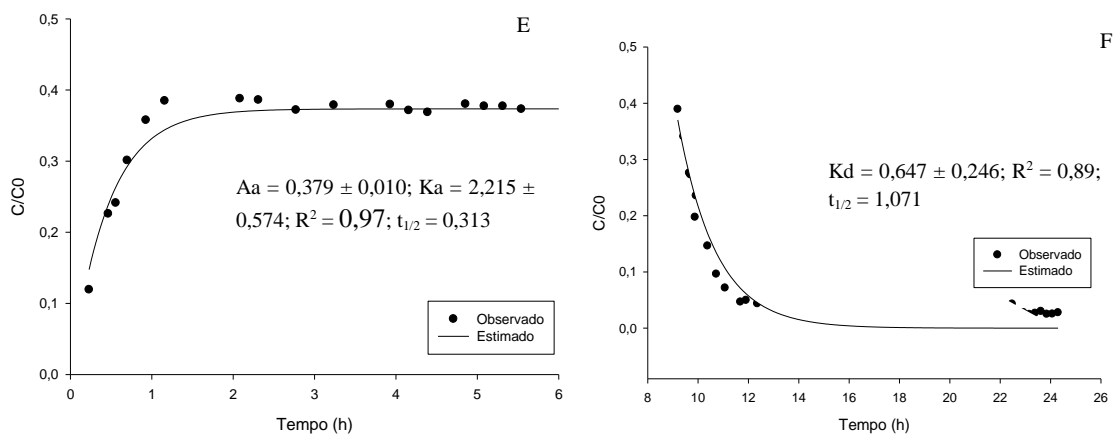


2. -EA– C: Adsorção e D: Dessorção

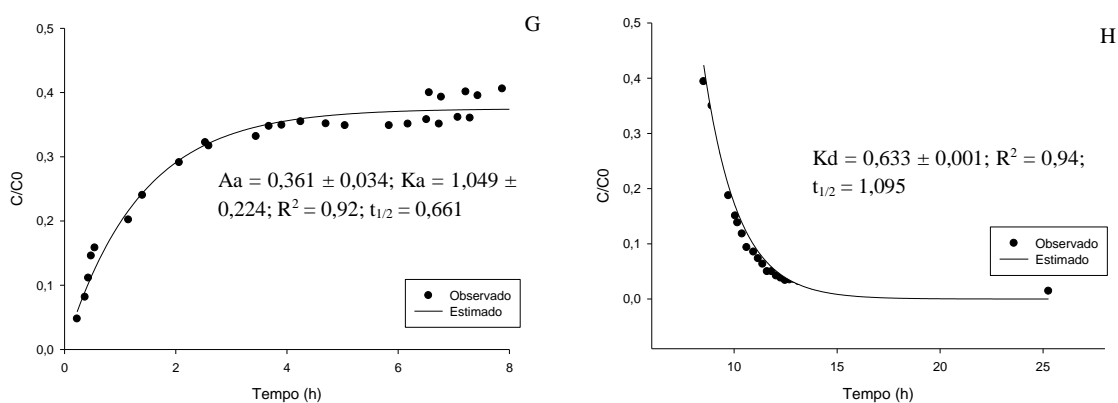


**Figura 1:** Cinética de adsorção e dessorção de fósforo em Neossolos Regolíticos - 1. (EA); 2. (EA); 4. (EA) Neossolo Regolítico Esperança Adubada; Neossolo Regolítico Esperança Não adubada; 3. (EN); 5. (EN), com teores variados de Fe e Al, na profundidades de solo 10 cm. n = 2. Aa: Concentração máxima de adsorção de P; Ka: Taxa de adsorção de P; Kd: Taxa de dessorção de P e  $t_{1/2}$ : Tempo de meia vida.

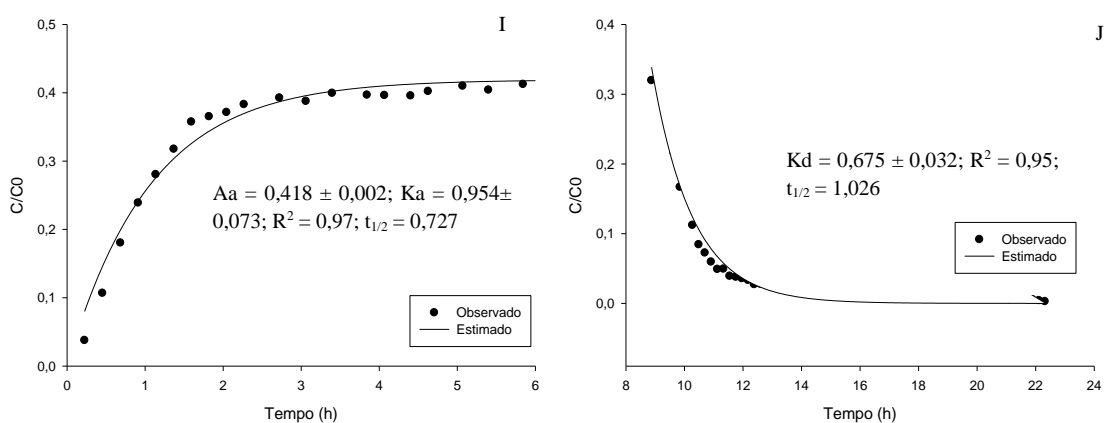
### 3. EN – E: Adsorção e F: Dessorção



### 4. EA – G: Adsorção e H: Dessorção



### 5. EN – I: Adsorção e J: Dessorção



**Figura 1:** Cinética de adsorção e dessorção de fósforo em Neossolos Regolíticos - 1. (EA); 2. (EA); 4. (EA) Neossolo Regolítico Esperança Adubada; Neossolo Regolítico Esperança Não adubada; 3. (EN); 5. (EN), na profundidade de 10 cm.  $n = 2$ . Aa: Concentração máxima de adsorção de P; Ka: Taxa de adsorção de P ( $h^{-1}$ ); Kd: Taxa de dessorção de P ( $h^{-1}$ ) e  $t_{1/2}$ : Tempo de meia vida (h) (Continuação).

O comportamento das curvas de dessorção de fosfato foram idênticas nas áreas adubadas e não adubadas em ambas as localidades. Foi observado que, o fosfato dessorvido diminuiu exponencialmente (Figura 1, B, D, F, H, J), comportamento esse atribuído ao fato do fósforo ser adsorvido pelos óxihidróxidos de ferro e alumínio com diferentes graus de energia e, portanto, com variação na sua dessortividade (MAHER et al., 2015).

Assim, a primeira extração retirou o fosfato adsorvido com menor energia e à medida que esse se esgotou, os teores removidos de fosfato tornaram-se menores, porque a energia de ligação do fosfato com os colóides aumentou. Em geral, os valores de P estabilizaram entre 12 à 14 hr de extração.

Os valores da taxa de adsorção ( $K_a$ ) variaram de 0,954 a 2,215 ( $h^{-1}$ ) (Figura 1, E, I) nas áreas adubadas e não adubadas, respectivamente, superiores aos valores da taxa de dessorção ( $K_d$ ), que variaram de 0,379 a 0,675 ( $h^{-1}$ ) (Figura 1, D, J). Ressaltando que esses valores de sorção foram obtidos para as áreas com teores variados de Fe e de Al (Tabela 2 do cap. 2) e teores de argila entre 34 à 61  $g\ kg^{-1}$  (Tabela 1 do cap. 2). No entanto, observa-se um maior teor de P lixiviado variando de 273 à 342  $mg\ L^{-1}$ , neste solo. Esse fato se deve as altas doses de P aplicadas via esterco bovino nessas áreas.

A quantidade de P dessorvido com o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) entre 1,026 a 1,829 h (Figura 2, J e D ) tanto para as áreas adubadas como não adubadas indicaram alta afinidade do fósforo pelos colóides do solo.

Estudo de cinética de adsorção, dessorção e histerese de fosfato em solo altamente intemperizado mostrou que a cinética de P apresentou um processo com sítios rápidos na adsorção e lentos na dessorção, resultando em altos níveis de histerese, correlacionando-se com os colóides do solo e a matéria orgânica (GUEDES et al., 2016). Esses resultados são semelhantes aos encontrados no presente trabalho, pois apesar do solo em estudo ser pouco evoluído e apresentar baixos teores de matéria orgânica, os baixos teores de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade foram capazes de adsorver P com alta energia de ligação, reduzindo a velocidade de dessorção do P no solo.

### **3.1.2. Sorção de fósforo acumulada em função do tempo, com teores semelhantes de Fe e Al, adubadas e não adubadas de Remígio**

De forma geral, a cinética de adsorção e dessorção do fosfato foram rápidas na fase inicial, lenta ao longo do tempo e constante ao final da reação (Figura 2 A, B, C, D, E, F, G e H). A taxa de adsorção variou de 0,205 à 0,550 h<sup>-1</sup> e apresentou o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) variando de 1,260 à 3,381 h (Figura 2). Por outro lado a taxa de dessorção variou de 0,427 à 0,628 h<sup>-1</sup>, com o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) variando de 1,104 à 1,623 h (Figura 2).

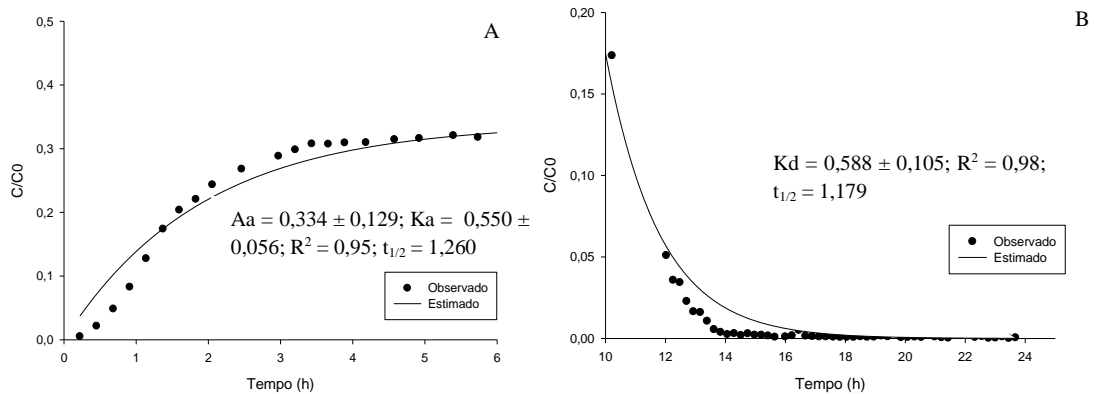
A presença da Gt nas amostras adubadas e não adubadas do município de Remígio influenciou a adsorção do fósforo no solo, uma vez que a taxa cinética de dessorção foi maior (Figura 2 A, B, C, D, E, F, G e H). No entanto, observou-se um menor teor de P lixiviado acumulado variando de 212,6 a 273,5 mg L<sup>-1</sup>. Esse fato se deve as baixas doses de P aplicadas via esterco bovino nessas áreas.

Resultados similar ao presente estudo foram encontrados por Camargo et al. (2015), que encontraram que a maior adsorção de P ocorreu na presença de goethita (Gt) quando comparada com a hematita (Hm). Em adição, a matéria orgânica presente no solo também deve ter contribuído para a diminuição da sorção de P, uma vez que compete pelos mesmos sítios de sorção, ligando - se aos óxidos de Fe e de Al, favorecendo maior disponibilidade de P na solução do solo e conseqüentemente uma maior lixiviação (ZHANG et al., 2015; AUDETTE et al., 2016).

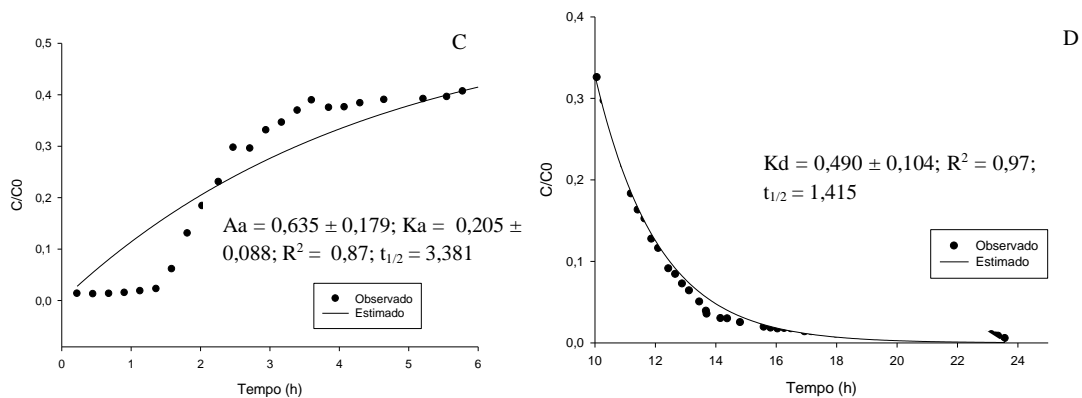
O comportamento das curvas de dessorção de fosfato foram idênticas para as áreas adubadas e não adubadas, onde o fosfato dessorvido diminuiu exponencialmente (Figura 2, B, D, F, H). A análise de componente principal (ACP) do presente trabalho, relacionando o fósforo lixiviado em função dos parâmetros cinéticos e químicos do deslocamento miscível de P (Figura 9), apresentou que os teores de óxidos de Fe e de Al de baixa cristalinidade, para ambas as áreas adubadas e não adubadas influenciaram a lixiviação de P, devido ao processo de sorção.

Estudo sobre a capacidade máxima de adsorção de P em solos tropicais úmidos, indicaram estatisticamente que os teores de carbono, altos teores de argila e de óxidos de Fe e de Al cristalinos e amorfos, foram os principais componentes responsáveis pela adsorção de P (CAMPOS et al., 2016).

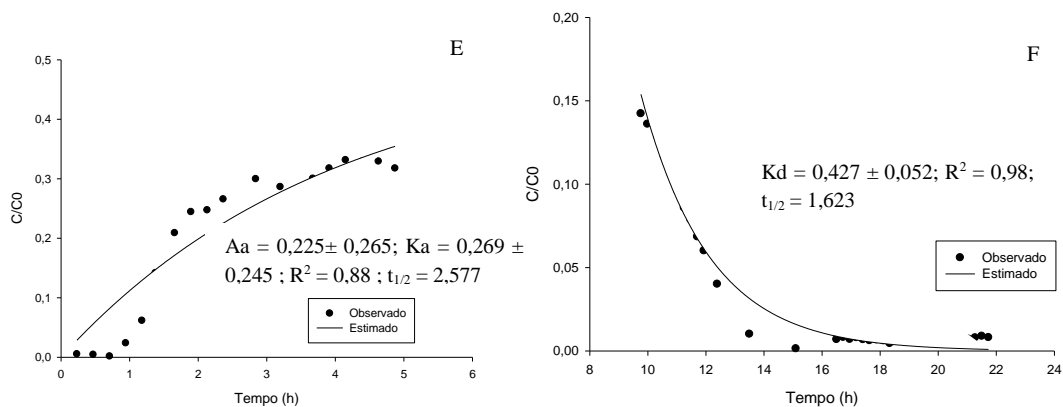
1. RA – A: Adsorção e B: Dessorção



2. RN – C: Adsorção e D: Dessorção

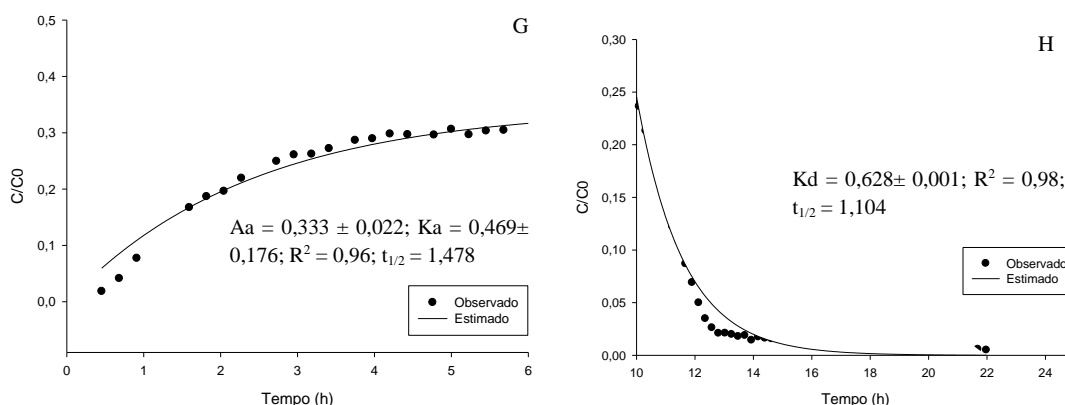


3. RA – E: Adsorção e F: Dessorção



**Figura 2:** Cinética de adsorção e dessorção de fósforo em Neossolo Regolítico - 1. (RA), 3. (RA) : Neossolo Regolítico Remígio Adubada; 2. (RN), 4. (RN): Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada, na profundidade de 10 cm. n = 2. Aa: Concentração máxima de adsorção de P; Ka: Taxa de adsorção de P ( $h^{-1}$ ); Kd: Taxa de dessorção de P ( $h^{-1}$ ) e  $t_{1/2}$ : Tempo de meia vida (h).

#### 4. RN – G: Adsorção e H: Dessorção



**Figura 2:** Cinética de adsorção e dessorção de fósforo em Neossolo Regolítico - 1. (RA), 3. (RA) : Neossolo Regolítico Remígio Adubada; 2. (RN), 4. (RN): Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada, na profundidade de 10 cm.  $n = 2$ . Aa: Concentração máxima de adsorção de P; Ka: Taxa de adsorção de P ( $h^{-1}$ ); Kd: Taxa de dessorção de P ( $h^{-1}$ ) e  $t_{1/2}$ : Tempo de meia vida (h) (Continuação).

A quantidade de P dessorvido com o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) entre 1,179 à 1,623 h para as áreas adubadas (Figura 2, B, F) e de 1,104 à 1,415 h para as não adubadas (Figura 2, D, H). Esses valores de tempo de meia vida indicam uma alta afinidade do fósforo pelos colóides do solo em ambas as áreas (Figura 2, B, D, F, H).

A curva de adsorção de P indicou que após 4 a 6 hrs o contato de P com o solo tendeu a ficar constante, enquanto a dessorção apresentou um equilíbrio constante após o tempo de 15 à 22 hrs (Figura 2 A, B, C, D, E, F, G e H). A rápida sorção de P nos dez primeiros minutos de contato do P com o solo foram encontrados em amostras de oito áreas com manejos e teores de matéria orgânica diferentes na China (ZHANG et al., 2015).

Esses autores também observaram que após 20 a 40 minutos de contato do P com os solos, o valor da sorção tendeu a ficar constante, denotando o equilíbrio. Também, SILVA ROSSI et al. (2016) observaram que nos primeiros minutos de contato do P com o solo, 30 à 50% do P em solução tinha sido adsorvido.

Embora, o comportamento da adsorção e dessorção do P sejam semelhantes entre os solos citados acima e o do presente trabalho, onde o P é adsorvido nos primeiros contatos como solo e tende a um equilíbrio posteriormente, os valores de tempo das reações de adsorção e dessorção variam de minutos à horas.

### 3.1.3. Capacidade máxima de adsorção de P ( $Q_{max}$ )

Os parâmetros ajustados pela isoterma de Langmuir para determinar a capacidade máxima de adsorção de P pelo solo, encontram-se apresentados na tabela 1. A sorção de P aumentou com o aumento da concentração de P na solução de equilíbrio, mas depois estabilizou atingido o equilíbrio químico.

Esse comportamento também foi verificado em outros estudos (CHAVES et al., 2009; PINTO et al., 2013; SILVA ROSSI et al., 2016). A saturação de P pelo solo pode reduzir a sorção, isto é, à medida que o solo vai sendo saturado com P, a taxa de adsorção decresce. Logo, essa redução na adsorção de P pode ser devido à concentração crescente de P aplicada ao solo, saturando os sítios de adsorção, resultando em liberação de P em solução (HADGU et al, 2014).

**Tabela 1:** Valores da Capacidade máxima de adsorção de P, em amostras de Neossolo Regolítico na profundidade de 0 – 10 cm, com teores variados e semelhantes de Fe e Al.

Teores variados de Fe e Al - Esperança		
Amostras	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$Q_{max}$ (mg kg <sup>-1</sup> )
1. EA	0,056	166
2. EA	0,013	415
3. EN	0,136	182
4. EA	0,107	283
5. EN	0,231	141
Teores semelhantes de Fe e Al - Remígio		
1. RA	0,053	378
2. RN	0,186	170
3. RA	0,050	342
4. RN	0,200	142

$K_L$ : Constante de Langmuir;  $Q_{ini}$ : Capacidade máxima de adsorção de P

Os teores de capacidade máxima de adsorção de P ( $Q_{max}$ ) foram altos para as áreas adubadas de Esperança (283 à 415 mg kg<sup>-1</sup>) e Remígio (342 à 378 mg kg<sup>-1</sup>). Para as áreas não adubadas de Esperança os valores de  $Q_{max}$  variaram de 141 à 182 mg kg<sup>-1</sup> e em Remígio variaram de 142 à 170 mg kg<sup>-1</sup>. Esses resultados confirmam maior adsorção de P na áreas adubadas (Tabela 1).

Esses resultados corroboram aqueles encontrados por Van der zee & van riemsdijk (1986) que estimaram  $Q_{max}$  de 212 mg kg<sup>-1</sup> para solo arenoso pelo método de deslocamento miscível. Por outro lado, Corrêa et al. (2011) estudando solos arenosos

encontraram  $Q_{max}$  variando de 44,6 à 81,4 mg kg<sup>-1</sup>, valores esses inferiores ao resultados da presente pesquisa.

As principais características das áreas adubadas relacionadas com o  $Q_{max}$  foram estimadas pela isoterma de sorção, apresentando correlações significativas com  $Fe_{(ox)}$  ( $r = 0,014^*$  para o  $Q_{max}$ ) (Apêndice 8). Isso indica que o teor de  $Fe_{(ox)}$  influenciou a capacidade máxima de adsorção de P ( $Q_{max}$ ) e consequentemente os teores de P perdidos por lixiviação.

Foi observado também que nas áreas adubadas de Esperança e Remígio, houve menor lixiviação de fósforo variando de 266,3 a 289,5 mg L<sup>-1</sup>, em decorrência dos maiores valores de  $Q_{max}$  apresentados na tabela 8, enquanto que, nas áreas não adubadas os teores de P lixiviado variaram de 264,6 a 307,7 mg L<sup>-1</sup> e os valores de  $Q_{max}$  foram inferiores, variando de 141 à 182 mg kg<sup>-1</sup> para as áreas de Esperança e de 142 à 170 mg kg<sup>-1</sup> para as áreas de Remígio.

Os valores de adsorção das áreas adubadas e não adubadas dos municípios de Esperança e Remígio foram consistentes com os dados ajustados pela equação de Langmuir, pois com o aumento do  $Q_{max}$  nessas áreas adubadas e não adubadas houve diminuição da energia de ligação ( $K_L$ ) (Tabela 1), e consequentemente, maior cinética de dessorção de P ( $K_d$ ).

Nesse aspecto, Farias et al. (2009) e Chaves et al. (2009), trabalhando com solos do semiárido, não encontraram correlação entre a “energia de ligação” estimada pela isoterma de Langmuir e o teor de argila do solo.

A interação entre os constituintes minerais do solo e os teores de fósforo com diferentes composições mineralógicas dos solos do sul do Brasil, apresentaram uma expressiva variação do  $Q_{max}$ , correlacionada aos tipos cristalinos de óxihidróxidos de ferro e alumínio (FINK et al., 2014). Esses dados de variação do  $Q_{max}$  encontrado por esses autores, diferem dos dados de  $Q_{max}$  que foi encontrado no presente estudo das áreas adubadas e não adubadas de Esperança e de Remígio.

Os processos de adsorção e dessorção nas áreas central dos Pampas Argentinos, indicaram precipitação em compostos altamente solúveis, e que as reações de adsorção ocorreu com energia de ligação muito baixa, onde P foi liberado para a solução do solo pelo processo de dessorção (SILVA ROSSI et al., 2016). Nesse mesmo contexto, avaliando a sorção de P em solos da Amazônia, foi observado que a “energia de ligação” entre o P e sítios ativos decresceu devido à repulsão causada pelas cargas negativas das argilas (MATOS et al., 2017).



### 3.1.4. Relações entre os parâmetros de adsorção e dessorção de P em áreas adubadas e não adubadas

Apesar do solo utilizado apresentar baixos teores de argila (Tabela 1, cap. 2), estes possuem característica que podem favorecer o fenômeno de adsorção e dessorção de P, de acordo com os parâmetros cinéticos de sorção (Figuras 1 e 2).

A adsorção e precipitação de P do solo estão diretamente ligadas aos teores de Fe e Al (PINTO, 2012). Foi observado uma relação positiva entre os teores de P lixiviado (P<sub>lix</sub>) com os teores de argila, no qual variaram entre as áreas adubadas (34 à 59 g kg<sup>-1</sup>) e não adubadas (27 à 61 g kg<sup>-1</sup>). Os parâmetros cinéticos como a taxa de adsorção (K<sub>a</sub>) para as áreas adubadas apresentaram correlações negativas significativas com Al<sub>(dit)</sub> (r = - 0,816\*), enquanto a taxa de dessorção (K<sub>d</sub>) obteve correlação positiva significativa com Fe<sub>(dit)</sub> (r = 0,873\*) (Apêndice 4). Isso indica que quanto menor os teores de Al<sub>(dit)</sub>, menor será a superfície específica e a adsorção e, conseqüente, maior lixiviação de P nas áreas adubadas.

Estudos dessa natureza, utilizando solos arenosos que apresentaram Fe<sub>(ox)</sub> = 0,20, Al<sub>(ox)</sub> = 0,29 e argila = 21 g kg<sup>-1</sup>, foi constatado um aumento na adsorção de P pelo solo, principalmente quando utilizaram o tratamento com fertilizante inorgânico (KANG et al., 2011). A adsorção de P em um solo com teor de argila de 62 g kg<sup>-1</sup>, valor de argila semelhante ao teor encontrado na presente pesquisa foi encontrado por Tarkalson & Leytem, (2009). Portanto, a movimentação do P no perfil do solo pode ser reduzida por pequenas quantidades de argila (SIMS et al., 1998).

Outro fator importante na adsorção de P é o efeito da matéria orgânica, porém essa investigação não foi o alvo do estudo, já que os teores de COT nos municípios de Esperança e Remígio tanto nas áreas adubadas como nas não adubadas foram classificados como muito baixo.

A concentração máxima de adsorção de P (A<sub>a</sub>) nas áreas não adubadas mostraram correlação positiva com Fe<sub>(ox)</sub> (r = 0,954\*\*) (Apêndice 5). Isso indica que quantidade considerável dos óxidos de ferro dessas amostras são amorfos, tendo em vista que nos DRX os picos desses minerais apresentaram baixa intensidade e considerável largura a meia altura (Figuras 9 e 10).

### **3.1.5. Cinética de dessorção de fósforo utilizando papel impregnado com ferro (fitas-Fe) nas áreas de Esperança e Remígio**

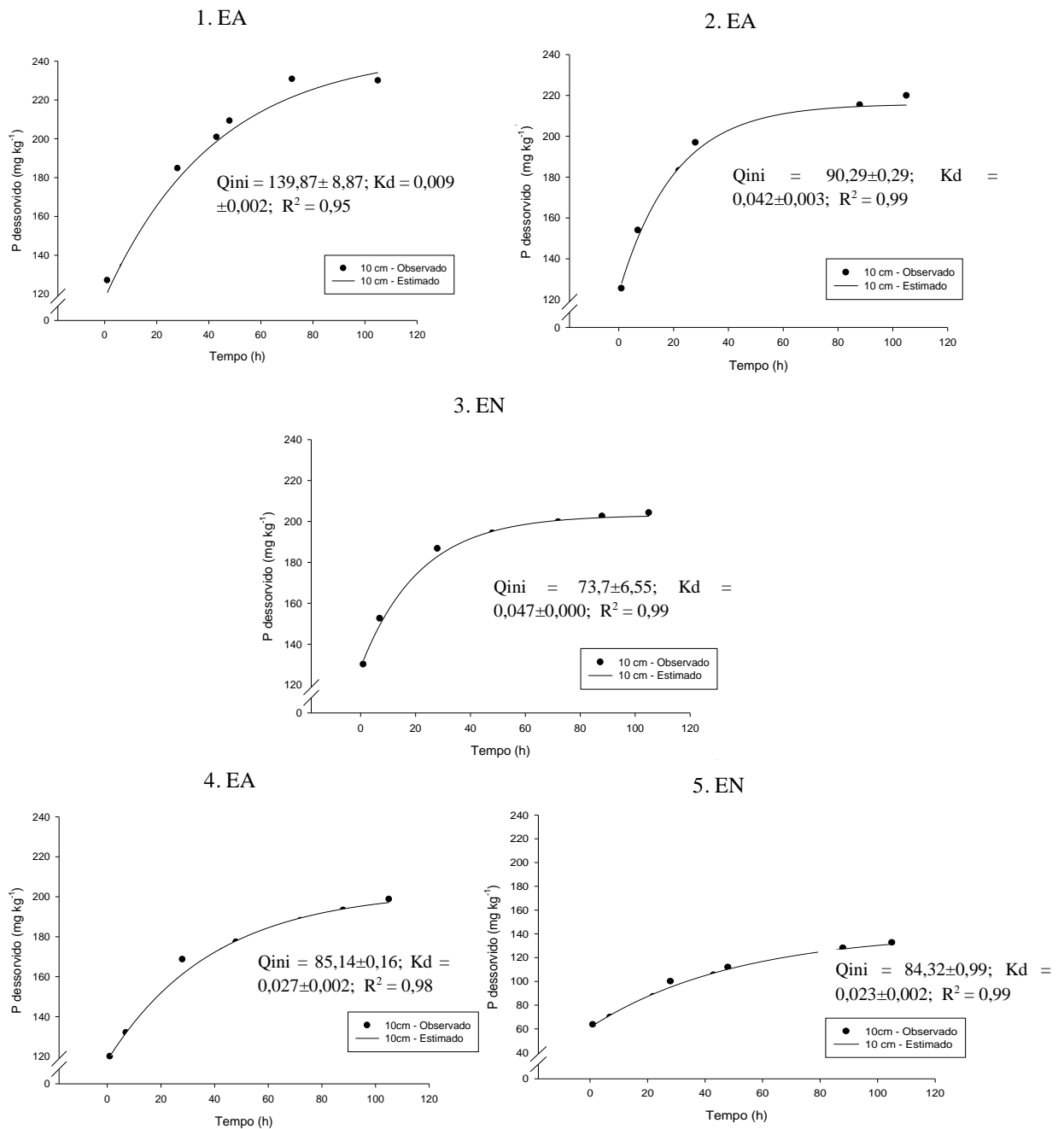
O fósforo presente nas superfícies dos colóides dos solos adubados e não adubados dos municípios de Esperança e Remígio, apresentaram uma cinética de dessorção rápida na fase inicial, tornando-se lenta ao longo do tempo e mantendo-se constante ao final da reação (Figuras 3 e 4). A primeira extração com fitas-Fe para ambas as áreas retirou o fósforo adsorvido com menor energia e, à medida que o processo de dessorção avançou, as quantidades removidas pelas fitas-Fe tornaram-se menores devido ao aumento da energia de ligação do fosfato com os colóides.

Em geral, a partir da sétima extração de P com as fitas de ferro, os valores de P estabilizaram. A maior extração de P foi observada nas áreas adubadas e não adubadas de Esperança, que tinham teores de Fe e de Al variados, enquanto nas áreas de Remígio os valores de P foram inferiores.

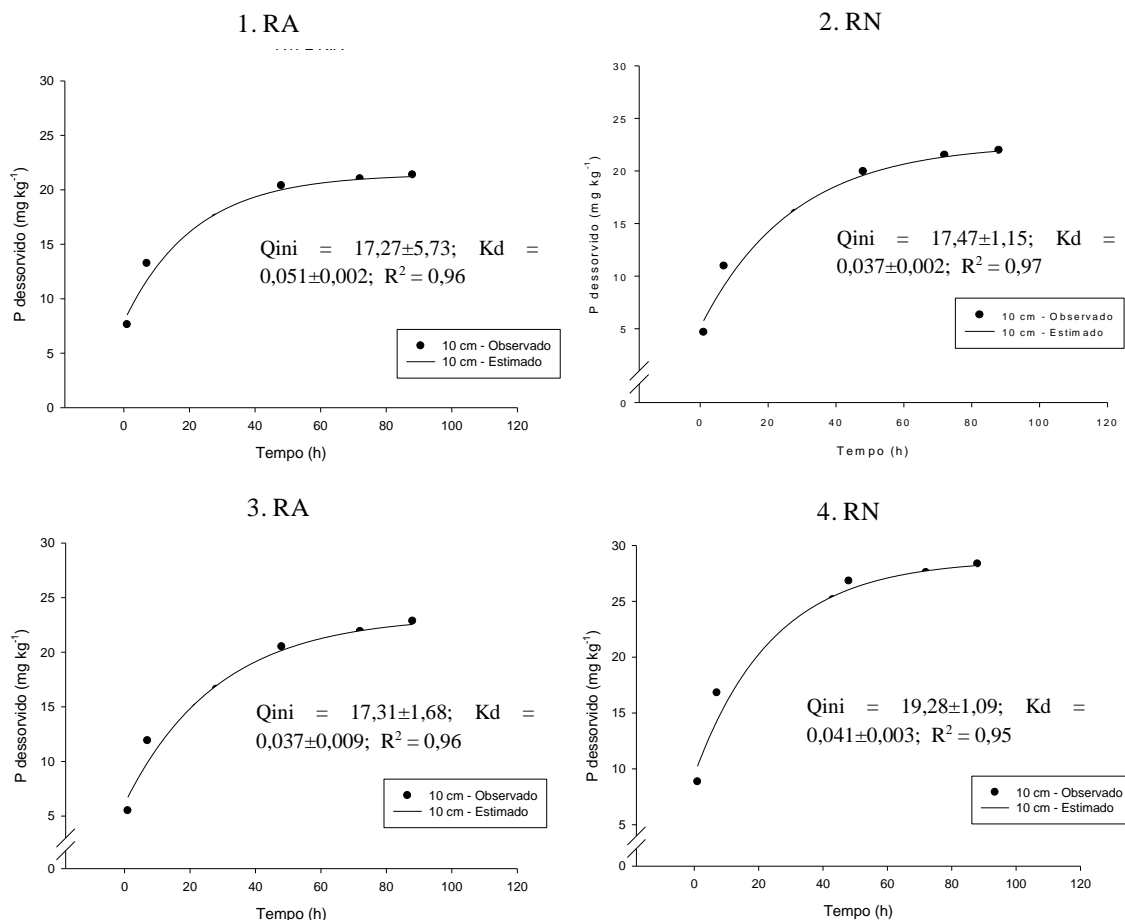
Essa maior extração de P nas áreas de Esperança, pode ser atribuída aos teores de argila e aos teores de óxidos de ferro e alumínio que aumentaram a capacidade de adsorção do solo. Estudos sobre mobilidade de P em solo arenoso no município de Remígio mostraram que houve redução na lixiviação de P nas colunas de 20 cm, estando relacionado ao aumento da capacidade de adsorção de P do solo na profundidade de 0–10 cm quando comparado com 10-20 cm, indicando redução significativa do deslocamento de P (AZEVEDO et al., 2018).

Esses autores atribuíram tal fato aos teores de argila e os teores de óxidos de Fe e Al presentes no solo arenoso, que mesmo presentes em pequenas quantidades, diminuíram a mobilidade de P no solo.

Estudo comparativo de P dessorvido extraído com fitas de Fe mostrou que dentro de 24 horas a adsorção de P foi maior em um solo com 50 g kg<sup>-1</sup> de argila quando comparado com outro solo com 560 g kg<sup>-1</sup> de argila (COSTA et al., 2009). Esses autores creditaram essa diferença à alta adsorção de P pelos óxidos presentes na fração argila do solo com menor teor de argila.



**Figura 3:** Cinética de dessorção em solo arenoso adubados e não adubado na profundidade de 0 – 10 cm, n = 2. (EA) Neossolo Regolítico Esperança Adubada e (EN) Neossolo Regolítico Esperança não adubada com esterco bovino, com teores variados de Fe e Al.  $Q_{ini}$ : P inicial adsorvido;  $K_d$ : taxa de dessorção;  $R^2$ : coeficiente de derminação.



**Figura 4:** Cinética de dessorção em solo arenoso adubados e não adubado; (RA) Neossolo Regolítico Remígio Adubada; (RN) Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada, com esterco bovino, com teores semelhantes de Fe e Al, lixiviado com solução salina, utilizando fitas-Fe em profundidades de solo 10 cm, média de duas repetições.

Nas amostras com teores variados de Fe e Al, a cinética de dessorção de P apresentou valores de  $Q_{ini}$  (fósforo inicial adsorvido) superiores às amostras com teores semelhantes de Fe e Al (Figuras 3 e 4). Em todas as amostras, a taxa de dessorção foi inferior ao  $Q_{ini}$ , cuja ordem de grandeza do fósforo extraído pelas fitas-Fe reforçam a maior lixiviação do P.

O  $Q_{ini}$  e o  $k_d$  foram calculados com base em cinética de primeira ordem (VAN DER ZEE & GJALTEMA, 1992), caracterizando o reservatório de P no solo. As amostras com teores variados de Fe e Al apresentaram valores de P em torno de  $139,9 \text{ mg kg}^{-1}$  que foi diminuindo na sequência 90,3, 73,7, 85,1 e  $84,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nas áreas com teores semelhantes de Fe e Al o  $Q_{ini}$  variou de 17,3 à  $19,3 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Comparando os valores de  $Q_{ini}$  e  $k_d$  dos solos com teores semelhantes de Fe e Al com os solos com teores variados, pode-se inferir que os menores teores de P foi em

consequência das baixas doses de P, aplicado via esterco bovino nessas áreas. Já as áreas com teores variados de Fe e Al, apresentaram quantidades de P adsorvido superiores, devido as altas doses de P, aplicado via esterco bovino.

As taxas de dessorção apresentaram o mesmo comportamento, indicando lixiviação na reserva desse nutriente. A lixiviação de P nessas áreas ocorreram em consequência das doses de esterco aplicado e da própria mineralogia do solo, pois em condições moderadamente alcalinas ( $\text{pH} > 7$ ), os minerais com baixo PCZ, como a caulinita, mineral predominante na fração argila do solo (Figuras 5 e 6), encontram-se carregados negativamente, propiciando a lixiviação do P.

### **3.2. Comparação dos métodos de dessorção de P**

Os métodos de dessorção para extração de P têm o potencial de prever quantitativamente a absorção de P pelas plantas. Em geral, em ambos os métodos de dessorção, o P presente nas superfícies dos colóides apresentou uma cinética de dessorção rápida na fase inicial, tornando-se lenta ao longo do tempo e mantendo-se constante ao final da reação (Figuras 1, 2, 3 e 4). Com o uso das fitas de ferro, foi observado que a estabilização da cinética química ocorreu na sétima extração do P adsorvido no tempo de 72 hs, em todas as amostras estudadas. Por outro lado, na dessorção sem o uso das fitas de ferro a estabilização de P ocorreu em 14 hs, indicando menor disponibilidade desse nutriente.

O uso das fitas de ferro indicou valores altos de P adsorvido ( $Q_{\text{ini}}$ ) em todas as áreas adubadas e não adubadas dos municípios de Esperança e Remígio (Figuras 3 e 4). Os valores de  $K_d$  com o uso das fitas de ferro indicaram teores de 0,009 à 0,047  $\text{h}^{-1}$  para Esperança e de 0,037 à 0,051  $\text{h}^{-1}$  em Remígio. Esses valores indicam que as extrações com as fitas de ferro retirou totalmente o P adsorvido com menor energia. A medida que esse processo avançou, as quantidades removidas pelas fitas de ferro tornaram-se menores, devido ao aumento da energia de ligação do fosfato com os colóides, levando mais tempo para a retirada do P adsorvido.

Os valores de  $K_d$  sem o uso das fitas de ferro nas amostras com teores variados de Fe e Al do município de Esperança variaram de 0,379 à 0,675  $\text{h}^{-1}$ , enquanto as amostras com teores semelhantes de Fe e Al de Remígio, variaram entre 0,427 à 0,628  $\text{h}^{-1}$ . Esses valores indicam que os solos encontram-se com grande quantidade de P adsorvido nos colóides do solo, independente de terem recebido ou não adubação.

Os dados desse estudo são semelhantes ao encontrado por AZEVEDO et al. (2018) que obtiveram valores de  $K_d$  em 0 - 10 e 10 - 20 cm variando de 0,10 - 0,06  $h^{-1}$ , demonstrando uma relação inversa do P desorvido com o adsorvido.

Esse comportamento da taxa de desorção de P encontrado com as fitas de ferro do presente estudo foi encontrado também por OJEKAMI et al. (2011), que avaliaram a lixiviação de P em solos adubados com esterco bovino num período de 30 anos, com fração de areia de 386, 387 e 478  $g\ kg^{-1}$ , nas camadas 0-15; 15 - 30 e 30 - 60 cm, onde, passou 20 Vp e encontraram 2,72; 0,4 e 0,0 mg P, para cada camada, respectivamente.

A utilização de tiras de papel impregnadas com Fe e Al é um método adequado para medir a desorção de P (ARAÚJO et al. (2015). A desorção de P é dependente da proporção de sítios de adsorção que alteram a magnitude da energia de ligação deste elemento com os colóides do solo.

Dessa maneira, a capacidade de extração dos métodos de avaliação da disponibilidade de P, está vinculada a essa energia de adsorção. Entretanto, entre os métodos discutidos, a extração de P com as fitas de ferro seria o mais eficaz, em virtude de quantificar e simular o tempo que a planta levaria para que todo P que estava adsorvido nos colóides do solo, encontrar-se disponível na solução do solo.

### **3.3. Óxidos amorfos e cristalinos e os parâmetros de desorção para amostras de Neossolo Regolítico e com teores variados e semelhantes de Fe e de Al**

Independente dos teores de Fe e de Al de todas as amostras, foram encontrados óxidos pedogênicos ( $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$  nas formas amorfas e cristalinas) (Tabelas 2 e 3). No entanto, esses valores das tabelas 2 e 3 são considerados baixos (Comunicação pessoal com Prof. Nilton Curi e Prof. Nestor Kämpf, abril de 2019).

Os óxidos de Fe cristalinos nas amostras com teores variados de Fe e de Al, apresentaram quantidades maiores que os amorfos, variando de 0,60 à 1,91  $g\ kg^{-1}$  (Tabela 2), enquanto nas áreas com teores semelhantes de Fe e Al os teores de  $Fe_2O_3$  variaram de 0,59 à 1,35  $g\ kg^{-1}$  (Tabela 3).

O  $Fe_2O_3$  amorfo foi a espécie química que apresentou teores semelhantes para todas as áreas. Nas áreas com teores variados de Fe e Al, os valores de  $Fe_2O_3$  variaram de 0,24 à 0,50  $g\ kg^{-1}$  (Tabela 2). Nas amostras com teores semelhantes de Fe e Al, os teores de  $Fe_2O_3$  amorfo variou entre 0,27 à 0,65  $g\ kg^{-1}$  (Tabela 3).

**Tabela 2:** Formas amorfas e cristalinas de amostra de Neossolos Regolíticos Eutróficos, em áreas com teores variados de Fe e Al, determinados, na profundidade de 0-10 cm, localizado no município de Esperança-PB

Tratamento	Unidades	1. EA	2. EA	3. EN	4. EA	5. EN
AO**		Oxalato de Amônio (Forma amorfa)				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,09	0,99	0,60	0,60	0,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,50	0,44	0,24	0,41	0,38
Total <sup>1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	0,59	1,43	0,84	1,01	0,50
DCB***		Ditionito - Citrato Bicarbonato (Forma cristalina)				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,66	0,60	0,59	0,75	1,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,60	0,73	0,71	1,12	1,91
Total <sup>1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	1,26	1,34	1,30	1,87	3,30

EA- Neossolo Regolítico Esperança Adubada; EN - Neossolo Regolítico Esperança Não Adubada AO\*\* (Oxalato de Amônio: forma amorfa); DCB\*\*\* (Ditionito-citrato-bicarbonato: forma cristalina). Amostras com teores variados de Fe e Al.

**Tabela 3:** Formas amorfas e cristalinas de amostras de Neossolos Regolíticos Eutróficos em áreas com teores semelhantes de Fe e Al, determinados na profundidade de 0-10 cm, localizado no município de Remígio-PB

Tratamento	Unidades	1. RA	2. RN	3. RA	4. RN
AO**		Oxalato de Amônio (Forma amorfa)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,20	1,08	0,85	0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,39	0,52	0,65	0,27
Total <sup>1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	0,59	1,60	1,50	0,47
DCB***		Ditionito - Citrato Bicarbonato (Forma cristalina)			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,75	0,84	0,89	0,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	g kg <sup>-1</sup>	1,27	1,35	0,96	0,59
Total <sup>1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	2,02	2,19	1,85	0,93

RR-RA- Neossolo Regolítico Remígio Adubada; RR-RN - Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada AO\*\* (Oxalato de Amônio); DCB\*\*\* (Ditionito-citrato-bicarbonato). Amostras com teores semelhantes de Fe e Al.

De forma geral, predominou as formas cristalinas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que variaram de 0,59 e 1,39 g kg<sup>-1</sup> nas áreas, com teores variados de Fe e de Al, e nas áreas com teores semelhantes, variaram de 0,34 e 0,89 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 3). As formas amorfas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas áreas com teores variados de Fe e Al, variaram entre 0,09 e 0,99 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 2) e nas áreas com teores semelhantes de Fe e Al variaram de 0,20 e 1,08 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 3).

Esses teores, mesmo baixos, refletiram no comportamento da cinética de dessorção do P (Figuras 1 e 2), onde as áreas com teores variados de Fe e Al, apresentaram predomínio de óxidos com baixa cristalinidade e os maiores teores de P adsorvido.

Com relação ao manejo das áreas, com ou sem aplicação de esterco, os teores de Fe e Al amorfo e cristalino, foram semelhantes em todas as áreas estudadas. Nas áreas adubadas e não adubadas com teores variados de Fe e Al, as relações Fe<sub>ox</sub>/Fe<sub>dit</sub> variaram de 0,20 à 0,84 g kg<sup>-1</sup> e a relação Al<sub>ox</sub>/Al<sub>dit</sub> variou de 0,08 e 1,64 g kg<sup>-1</sup>, (Tabela 4). Nas

áreas adubadas e não adubadas com teores semelhantes de Fe e Al a relação  $Fe_{ox}/Fe_{dit}$  variou de 0,31 à 0,68  $g\ kg^{-1}$  e a relação de  $Al_{ox}/Al_{dit}$  variou de 0,26 à 1,28  $g\ kg^{-1}$  (Tabela 5).

As formas de baixa cristalinidade foram encontradas em maiores quantidades nas áreas com teores variados de Fe e Al, mostrando uma maior probabilidade na adsorção de fósforo. Porém, não foi possível calcular os parâmetros cristalográficos da hematita (Hm) e da goethita (Gt) devido a baixa cristalinidade. desses óxidos nos solos de Esperança.

Tal informação é importante por que indica que esse menor grau de cristalinidade imprime maior reatividade à esses óxidos, que aliado a sua maior superfície específica (amorfo) pode contribuir para maior capacidade de adsorção de P. Diante do exposto e as correlações encontradas entre esses óxidos e a cinética de P nos solos, pode-se sugerir que tais óxidos influenciaram os mecanismos de adsorção de P nos solos estudados (Figura 9).

**Tabela 4:** Teores de Fe e Al extraídos de Neossolos Regolíticos, na profundidade de 0-10 cm, com o uso de Ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio (AO), Esperança-PB

Tratamento	Unidades	1. EA	2. EA	3. EN	4. EA	5. EN
$Fe_d$	$g\ kg^{-1}$	0,42	0,51	0,49	0,78	1,33
$Fe_o$	$g\ kg^{-1}$	0,35	0,31	0,17	0,29	0,27
$Al_d$	$g\ kg^{-1}$	0,35	0,32	0,31	0,49	0,74
$Al_o$	$g\ kg^{-1}$	0,05	0,52	0,32	0,32	0,06
$Fe_o/Fe_d$	$g\ kg^{-1}$	0,84	0,60	0,33	0,37	0,20
$Al_o/Al_d$	$g\ kg^{-1}$	0,13	1,64	1,02	0,65	0,08

EA- Neossolo Regolítico Esperança Adubada; EN - Neossolo Regolítico Esperança Não Adubada  
Amostras com teores variados de Fe e Al



**Tabela 5:** Teores de Fe e Al extraídos de Neossolos Regolíticos, na profundidade de 0-10 cm, com o uso de Ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio (AO), - Remígio-PB

Tratamento	Unidades	1. RA	2. RN	3. RA	4. RN
Fe <sub>d</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,89	0,94	0,90	0,30
Fe <sub>o</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,27	0,36	0,45	0,19
Al <sub>d</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,40	0,45	0,47	0,18
Al <sub>o</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,11	0,57	0,45	0,11
Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,31	0,39	0,68	0,46
Al <sub>o</sub> /Al <sub>d</sub>	g kg <sup>-1</sup>	0,26	1,28	0,96	0,60

RA- Neossolo Regolítico Remígio Adubada; RN - Neossolo Regolítico Remígio Não Adubada. Amostras com teores Semelhantes de Fe e Al

De acordo com FOX & SEARLE (1978) o processo de adsorção pode acontecer preferencialmente, segundo uma ordem de predomínio dos seguintes minerais: óxidos amorfos de Fe e Al > óxidos cristalinos de Fe e Al > argilas 1:1 > argilas 2:1. Os picos dos minerais filossilicatados (DRX) e os teores de Si e Al (FRX) das amostras estudadas são semelhantes (Apêndice 10), indicando que quantidade de caulinita e minerais 2:1 são semelhantes (Figuras 5 e 6).

Logo a adsorção de fosfato pelos solos foram influenciados pelos minerais que apresentaram cargas superficiais dependentes de pH, tais como os óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade. De acordo com os valores de pH de ambas as áreas e o PCZ desses óxidos de Fe e de Al, os mesmos encontram-se protonados, portanto, com capacidade de troca aniônica e passíveis de adsorver o ânion fosfato.

### 3.4. Efeito da mineralogia na adsorção de Fósforo

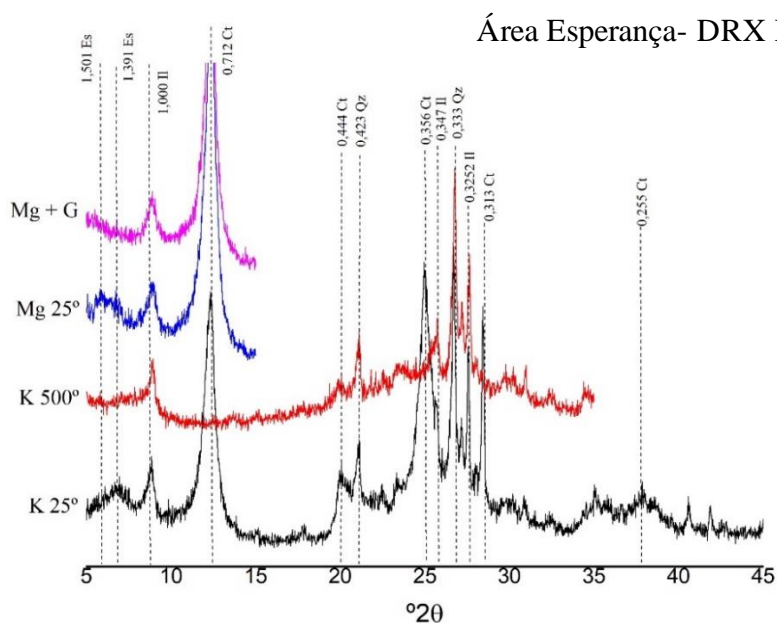
A adsorção de fósforo é um processo físico-químico que influencia a disponibilidade de P na solução do solo. Neste sentido vários estudos têm relacionado a capacidade máxima de adsorção de P dos solos, com o pH, alumínio trocável (CHAVES et al., 2009), teores de matéria orgânica e de argila (HADGU et al., 2014), área superficial específica do solo (CESSA et al., 2009), além de relacionar a adsorção de P com o efeito dos óxidos de Fe e de Al (TAMUGANG et al., 2016) presentes na fração argila. Os resultados dessa pesquisa corroboram o fato de que a fração argila constituída por óxidos de Fe contribuiu de maneira significativa para a adsorção de P tanto nas áreas adubadas

quanto nas áreas não adubadas nos municípios de Esperança e Remígio (Figuras 1, 2 e Apêndice 10).

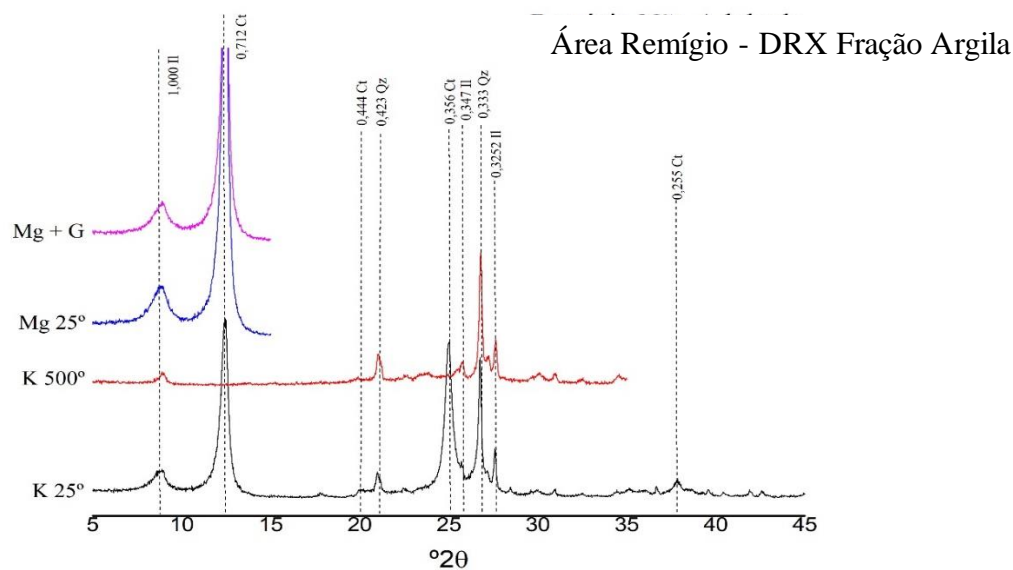
### 3.4.1. Mineralogia da fração argila das amostras de solo do município de Esperança e Remígio – PB

A fração argila das amostras das áreas de Esperança é constituída por esmectita (1,501 e 1,391 nm), ilita (1,000; 0,347 e 0,325 nm), caulinita (0,712; 0,444 e 0,356) e quartzo (0,423 e 0,333 nm) (Figura 5). Nos solos de Remígio foram observados ilita (1,00; 0,347 e 0,325 nm) e caulinita (0,712; 0,444; 0,356 e 0,255 nm) (Figura 5).

A esmectita foi confirmada a partir do aumento do espaçamento para 1,8 nm e após o tratamento com glicerol, enquanto o colapso dos picos 0,712, e 0,356 nm atestam a ocorrência de caulinita. Em geral a fração argila de ambas as áreas foram constituída por minerais 2:1, 1:1 e quartzo (Figuras 5 e 6). A presença de quartzo possivelmente está ligado à fração argila grossa, dado a redução da sua estabilidade nas frações menores, indicativo do baixo grau de desenvolvimento pedogenético dos solos de regiões semiáridas (OLIVEIRA et al., 2004). A ocorrência de minerais 2:1 também confirmam o baixo grau de desenvolvimento pedogenético dos solos.



**Figura 5:** Difratometria de Raios-X da fração argila de um Neossolo Regolítico Eutrófico da área de Esperança-PB.



**Figura 6:** Difratometria de Raios-X da fração argila de um Neossolo Regolítico Eutrófico da área de Remígio-PB.

A esmectita foi herdada do material de origem granítico/gnáissico e, ou foi formada a partir da recombinação de cátions básicos com Si e Al da solução do solo (bissialitização). Esse último processo é favorecido devido às pequenas taxas de lixiviação em resposta a baixa pluviosidade nessas áreas. De forma semelhante, a mica também deve ter origem autigênica. Por último, a gênese mais provável da caulinita nos solos estudados foi a partir da transformação de feldspatos e, ou por meio de neogênese via solução do solo. As micas e ilitas (micas na fração argila) são importantes por que representam reserva a longo prazo de K para as plantas (RESENDE et al., 2011).

### **3.4.2. Relação dos parâmetros cristalográficos de óxidos de ferro da fração argila com os parâmetros cinéticos de P, encontrado no município de Remígio**

No presente estudo o diâmetro médio do cristal (DMC) da goethita (Gt 110) na amostra adubada foi de 41,0 nm e para a não adubada foi de 55,7 nm. Os teores de largura à meia altura do cristal (LMA) da Gt (110) foi de 0,410 na amostra adubada e de 0,408 nm para a não adubada. Esses valores estão dentro do intervalo encontrado para Gt de solos tropicais (DICK, 1986; KÄMPF et al., 1988; KER, 1995). O DMC da goethita (Gt 111) foi de 22,5 e de 39,8 nm nas áreas adubadas e não adubadas, respectivamente. O LMA (Gt 111) foi de 0,557 na área adubada e de 0,462 nm na área não adubada (Tabela

6). Os maiores valores de DMC(110) da goethita indicaram um aumento isodimensional do cristal (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; SINGH & GILKES, 1992).

Tal ocorrência do aumento isodimensional do cristal, mostra a baixa cristalinidade desses óxidos, possivelmente decorrente da liberação de ferro, mesmo em solos poucos intemperizados, associado a uma rápida oxidação. Porém, de acordo com FITZPATRICK & SCHWERTMANN (1982), a LMA (111) da goethita pode ser utilizada como indicativo do grau de cristalinidade do mineral, estando os menores valores associados a goethita mais cristalina com menor presença de Al na estrutura.

**Tabela 6:** Parâmetros cristalográficos de óxidos de ferro da fração argila dos Neossolos Regolíticos, das áreas adubadas e não adubadas, do município de Remígio - PB

Amostra	LMA		DMC		Relação DMC Gt (110)/Gt(111)	SE	SI mol%
	Gt (110)	Gt (111)	Gt (110)	Gt (111)			
Remígio Não adubado	0,408	0,462	55,7	39,8	1,4	39,84	15,2
Remígio Adubado	0,410	0,557	41,0	22,5	1,8	55,91	2,3

LMA: Largura a meia altura; DMC: Diâmetro médio do cristal; SE: Superfície específica; SI: Substituição isomórfica e Gt: Goethita.

No geral, a relação do diâmetro médio do cristal (DMC) apresentou valores próximos para a área adubada (1,8 nm) e para a área não adubada (1,4 nm), ao passo que à superfície específica (SE) dos minerais apresentaram teores maiores para a área adubada (Tabela 6). Neste contexto a adsorção de P nas áreas adubadas também deve ser atribuído à ocorrência de cristais de goethita com elevada SE (Tabela 6).

Estudos têm mostrado que solos com teores semelhantes de óxidos de ferro e com altos teores de P adsorvido, encontram-se diretamente associados às formas de baixa cristalinidade, indicando que, nesta condição o grau de cristalinidade de óxidos de Fe determina a adsorção de P (VILAR et al., 2010; BARBIERI et al. 2014).

A reatividade do solo está relacionada com a superfície específica dos minerais, onde quanto maior a superfície específica, menor será o DMC do mineral e maior será sua reatividade (BARBIERI et al., 2013). Os resultados obtidos evidenciaram que nas áreas adubadas predominam Gt com menor DMC, portanto mais reativas.

Vale ressaltar que os teores totais de Fe são semelhantes entre as áreas estudadas, diferenciando quanto à quantidade de óxidos de Fe e Al cristalinos e amorfos e o grau de cristalinidade da Gt. Essa constatação é de extrema importância, principalmente quando trata-se de óxidos de Fe, pois mesmo presentes em baixos teores podem adsorver

consideráveis quantidades de P em função da sua maior reatividade. Logo, os dados apontam que às características cristalográficas da Gt e não os teores desses óxidos devem estar envolvidos na dinâmica de P nos solos estudados, haja vista que, os teores totais de Fe nos solos estudados são muito inferiores aos teores observados em solos perférricos ocorrentes sob condições subtropicais e que apresentam considerável adsorção de P (FINK et al., 2016a).

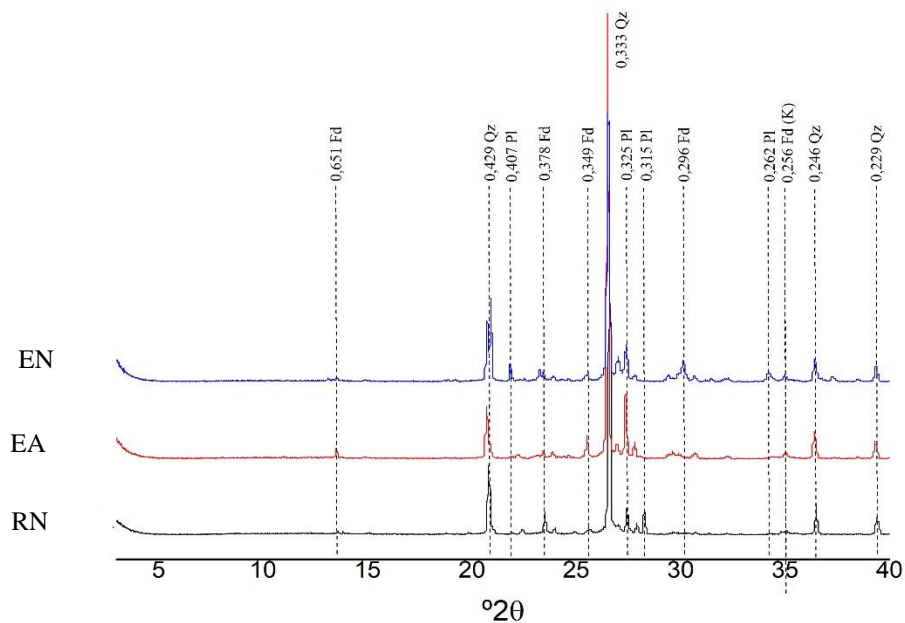
Embora os trabalhos científicos relatem a máxima adsorção de P em solos muitos intemperizados (GUEDES et al., 2016), trabalhos como o de KANG et al. (2011) utilizando solo arenoso ( $\text{Feox} = 0,20$ ;  $\text{Alox} = 0,29$ ; e argila =  $21 \text{ mg g}^{-1}$ ) encontraram adsorção de P notadamente quando adubados com fertilizante inorgânico. Em solos tropicais ácidos, o aumento da adsorção de P foi associado ao menor valor de pH e ao predomínio de caulinita e óxidos de Fe e Al na argila.

### **3.4.3. Mineralogia da fração areia e silte**

Os difratogramas de Raios – X da fração areia das áreas de Esperança e Remígio-PB, indicaram presença de feldspato, quartzo, plagioclásio e feldspato potássico (Figura 7). Tal mineralogia reflete a ocorrência desses minerais nos materiais de origem monzoníticos e/ou monzograníticos. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Almeida et al. (2015) que estudaram atributos físicos, macro e micromorfológicos de Neossolos Regolíticos no Agreste Meridional de Pernambuco nas suas observações em microscopia óptica e difratometria de Raios – X.

O feldspato esteve presente em todas as áreas estudadas. É, mineral determinante na neoformação de caulinita em solos do semiárido (SANTOS et al., 2012). Por ser um mineral de fácil intemperização, sua ocorrência nos solos estudados confirma o caráter pouco evoluídos dos mesmos, bem como confirmam que tais solos possuem importante reserva a longo prazo de elementos essenciais à nutrição de plantas. Sua ocorrência também pode ser importante como fonte de Si e Al para posterior neoformação de caulinita e de minerais 2:1, o que representa aumento de CTC nesses solos de textura arenosa.

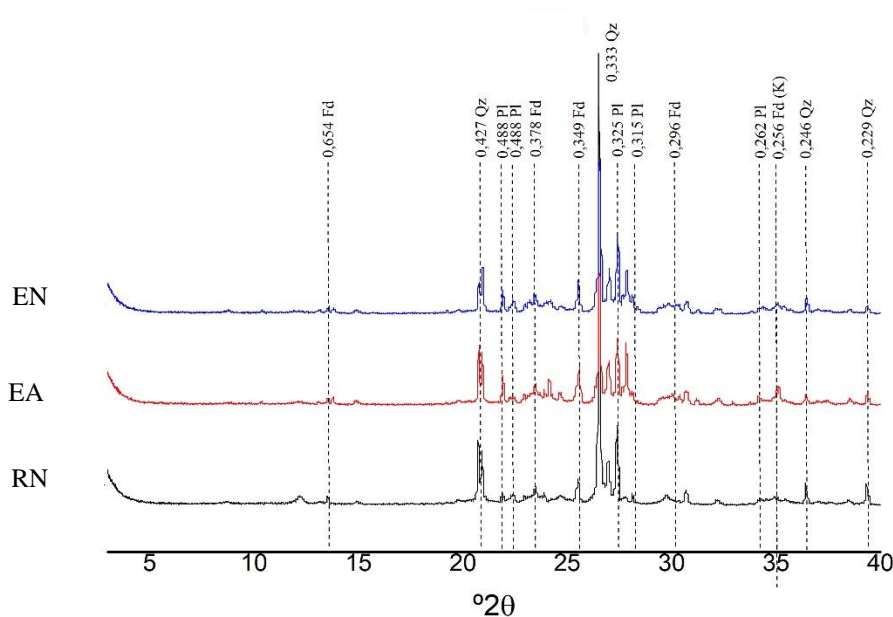
## Área Esperança e Remígio- DRX Fração Areia



**Figura 7:** Difractometria de Raios - X da fração areia de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada) e RN (Neossolo Regolítico Remígio não adubada).

Os difratogramas de Raios - X da fração silte das amostras de Neossolo Regolítico estão apresentados na figura 8. Foram encontrados minerais como feldspato, quartzo, plagioclásio e feldspato potássico. O pico mais intenso foi o de quartzo (0,333nm). A presença de minerais primários facilmente alteráveis, como o feldspato, é uma característica importante dos Neossolos Regolíticos, pois é utilizada na distinção entre as subordens Quartzarênico e Regolítico (TEIXEIRA et al., 2017). Esse mineral também é responsável pelo maior potencial agrícola dos Neossolos Regolíticos (SANTOS et al., 2012).

### Área Esperança e Remígio- DRX Fração Silte



**Figura 8:** Difratometria da fração silte de um Neossolo Regolítico Eutrófico. Amostras de Esperança: EN (Neossolo Regolítico Esperança não adubada); EA (Neossolo Regolítico Esperança adubada) e RN (Neossolo Regolítico Remígio não adubada) Qz: quartzo; Fd (K): feldspato potássico; Pl: plagioclásio.

### 3.5. Influência dos parâmetros cinéticos e químicos no deslocamento miscível de P

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada aos dados de deslocamento miscível de P, afim de avaliar a influência dos parâmetros cinéticos e químicos. A matriz de correlação dos dados foi normalizada para 100%. Os valores obtidos indicaram que o dados foram satisfatoriamente apresentados usando duas componentes principais (CP1 e CP2) que capturou mais de 70% da variância dos dados. Os autovalores de variância e percentagem para CP1 foi de 8,21 e de 54,72%, para CP2 os autovalores de variância foi de 4,723 e a percentagem foi 31,49%, cuja a percentagem acumulativa foi de 54,72% para o CP1 e de 86,21% para CP2 (Tabela 7).

Os gráficos para o primeiro e segundo componentes principais (PC1 e PC2) são mostrados figura 9.

**Tabela 7:** Matriz de correlação dos parâmetros cinéticos e químicos no deslocamento miscível de P

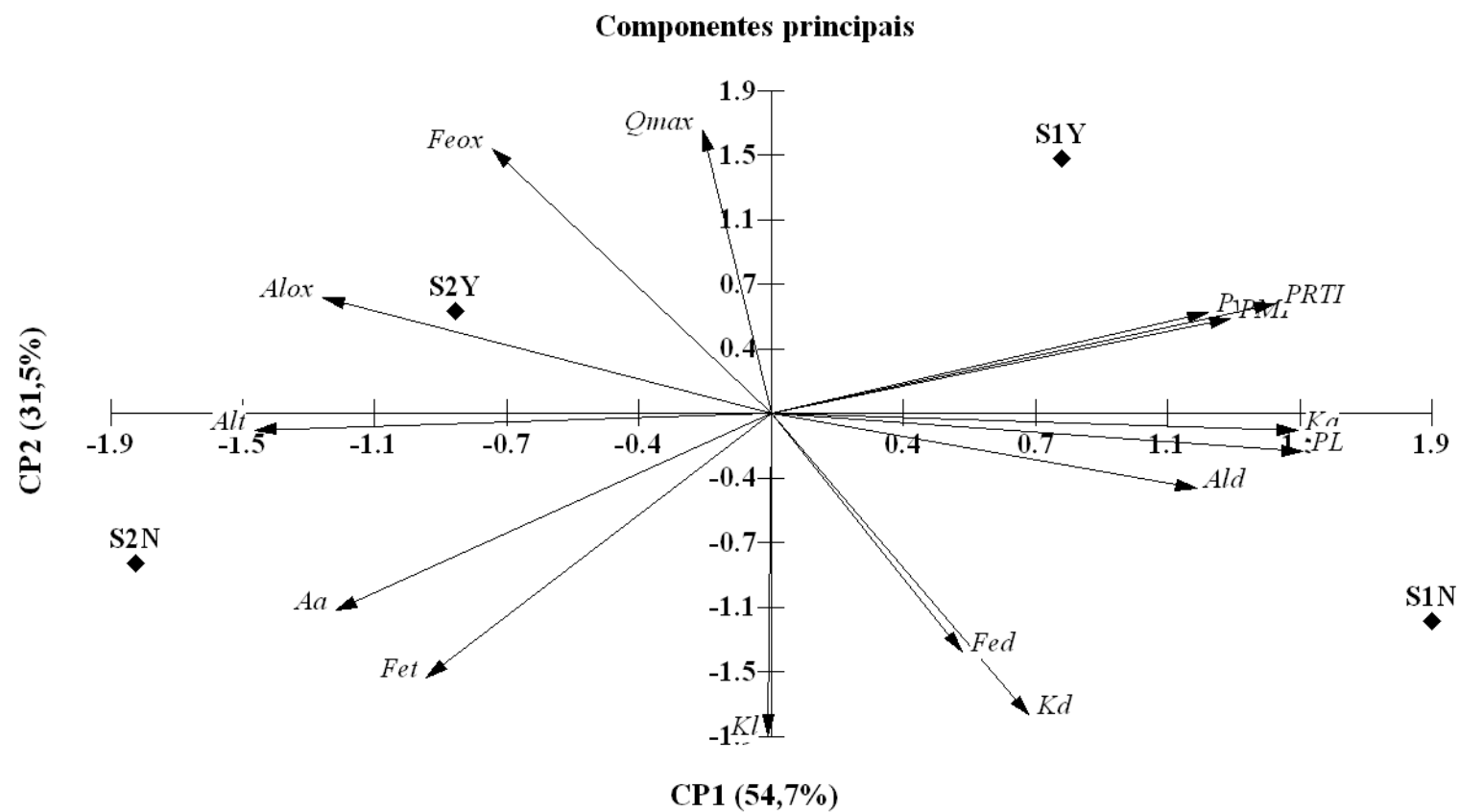
Variáveis	CP1	CP2
Alto Valores	8,208	4,723
Percentagem	54,72	31,49
Percentagem Cumulativa	54,72	86,21
P <sub>w</sub>	0,285	0,134
PM1	0,299	0,127
PRTI	0,328	0,147
Q <sub>max</sub>	-0,045	0,378
K <sub>L</sub>	-0,002	-0,430
Al <sub>t</sub>	-0,336	-0,022
Fe <sub>t</sub>	-0,225	-0,351
Ka	0,343	-0,023
Kd	0,168	-0,402
PL	0,346	-0,051
Al <sub>d</sub>	0,277	-0,100
Fe <sub>d</sub>	0,124	-0,317
Fe <sub>ox</sub>	-0,182	0,353
Al <sub>ox</sub>	-0,292	0,154
Aa	-0,283	-0,262

Pw: fósforo extraído por água; PM1: fósforo extraído por Mehlich-1; PRTI: fósforo extraído com resina de troca iônica; Q<sub>max</sub>: capacidade máxima de adsorção de fósforo; K<sub>L</sub>: Energia de ligação; Al<sub>t</sub> e Fe<sub>t</sub>: alumínio total e ferro total; Ka: Taxa de adsorção; Kd: Taxa de dessorção; PL: fósforo lixiviado; Al<sub>d</sub> e Fe<sub>d</sub>: alumínio e ferro extraído por ditionito-citrato e bicarbonato; Fe<sub>ox</sub> e Al<sub>ox</sub>: ferro e alumínio extraído com oxalato de amônio; Aa: Concentração máxima de adsorção.

A figura 9, apresenta a análise de componentes principais para os parâmetros cinéticos e químicos (Fed, Ald, Kd, Ka, PRTI, Pw e P Mehlich-1, Alt, Fet e Aa) em função do fósforo lixiviado, o qual apresentou variância acumulada nos dois componentes principais (CP1 e CP2) de 86%.

Os parâmetros cinéticos e químicos Fed, Ald, Kd, Ka, PRTI, Pw e P Mehlich-1 apresentaram correlação positiva para a CP1, onde as áreas S1Y (Esperança adubada) e S1N (Esperança não adubada) indicaram maior teor de P lixiviado, devido as altas doses de P, via adubação orgânica (272,8 à 310,3 e 316,7 à 341,9 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente). Na CP2 destacou-se o Fe<sub>ox</sub>, Al<sub>ox</sub> e o Q<sub>max</sub>, que influenciaram os menores valores de P lixiviado, e também as menores doses de P, aplicadas via adubação orgânica e uma correlação negativa entre os teores de Alt, Fet e Aa, correspondentes as áreas S2Y (Remígio Adubada e para S2N (Remígio não adubada) (Figura 9).





**Figura 9:** Análise de componente principal do fósforo lixiviado em função dos parâmetros cinéticos e químicos.  $Q_{max}$ : Capacidade máxima de adsorção;  $Fe_{ox}$  e  $A_{lox}$ : forma amorfa de ferro e alumínio;  $Fed$  e  $Ald$ : forma cristalina de ferro e de alumínio;  $Alt$  e  $Fet$ : alumínio e ferro total;  $Aa$ : Concentração máxima de adsorção;  $Kl$ : constante de langmuir;  $Ka$ : taxa de adsorção;  $Kd$ : taxa de dessorção;  $PL$ : fósforo lixiviado;  $PRTI$ : Resina de troca aiônica;  $PM_1$ : Fósforo Mehlich-1;  $P_{H_2O}$ .

O uso de fontes orgânicas e,ou inorgânicas em colunas com solo arenoso permite uma maior capacidade de lixiviação de P. Segundo KANG et al. (2011) as perdas de P atingiram 34,4% de P adicionado via fonte inorgânica, diferentemente do presente estudo que usou fonte orgânica, cujo solo continha baixos teores de argila em torno de 34 a 61 g kg<sup>-1</sup> para as áreas de Esperança e entre 27 a 59 g kg<sup>-1</sup> nas áreas de Remígio.

A redução da lixiviação de P indicou que houve interação de P com a matriz do solo, embora apresente textura arenosa com predomínio de quartzo e feldspato. Vale ressaltar que, a presença da goethita na área adubada e não adubada de Remígio influenciou a sorção de P, juntamente com a saturação de P desses solos, aplicado via adubação orgânica, com esterco bovino, favorecendo à lixiviação de P.

A lixiviação de P diminuiu com o aumento dos valores de Fe<sub>ox</sub>, Al<sub>ox</sub> e o Q<sub>max</sub>. Logo, a adsorção de P nos solos está diretamente relacionado com os teores de Fe e Al amorfos da fração argila, os quais são responsáveis por ocasionar essa redução da mobilidade de P nas áreas S2Y e S2N no município de Remígio, confirmando que, os solos não oxídicos, se comportam como solos oxídicos, mesmo com pequenas quantidades de óxidos de Fe e de Al na fração argila.

Nas áreas adubadas e não adubadas de S1Y e S1N de Esperança o aumento de Fed e Ald livres, a taxa de dessorção (Kd) e os teores de Pw, PRTI e P Mehlich-1, apresentaram significativa correlação com o P lixiviado. Isso indica, maior perda de P, pois com o aumento do Q<sub>max</sub> houve diminuição da energia de ligação. Estudos sobre adsorção de fósforo realizados por VAN DER ZEE & VAN RIEMSDIJK (1988), indicaram que a capacidade do Fe e do Al de baixa cristalinidade em adsorver P é aproximadamente igual à metade da soma de suas concentrações.

Os resultados de lixiviação mostraram que houve translocação de P no solo com menor energia de ligação, porém à medida que o teor de P se esgota, as quantidades removidas de fosfato diminuem devido ao aumento da energia de ligação entre o fosfato e os colóides, corroborando a explanação mencionada com alguns trabalhos científicos (ABDALA et al. 2012; AZEVEDO et al., 2018). Os dados da presente pesquisa indicaram que o uso a longo prazo de esterco bovino pode influenciar a mobilidade e a adsorção de P no solo (DEL CAMPILLO et., al 1999; SILVA & MENEZES, 2007; GALVÃO et al., 2008; GALVÃO & SALCEDO, 2009; BHATTACHARYYA et al., 2015), pois, a lixiviação pode ocorrer em solos saturados com P, mesmo que não ocorra entrada excessiva de P .

A lixiviação de P em solos calcários por meio de colunas de 20 cm, foi também observado por LI et al. (2013), com uma alta intensidade de lixiviação de P em torno de 41,1 à 62,3 mg kg<sup>-1</sup>, influenciados pelas propriedades físico-químicas, tais como textura do solo, estrutura, condutividade da água no solo, ou permeabilidade da água no solo, pH, teor de matéria orgânica do solo (MOS), teor de ferro, de alumínio, como também das aplicações excessivas de esterco bovino, que reduzem a adsorção e aumentam a lixiviação do fósforo.

#### **4. CONCLUSÕES**

1. A cinética de adsorção de P nas áreas de Neossolo Regolítico predominaram em relação a cinética de dessorção;
2. Os maiores valores de adsorção de P foram encontrados nas áreas com teores variados de oxihidróxido de Fe e Al;
3. Os valores de adsorção foram afirmados com os dados ajustados pela equação de Langmuir, uma vez que na capacidade máxima de adsorção de P foi encontrada a menor energia de ligação, independente da adubação do solo;
4. Apesar de pouca quantidade de goethita (Gt) na fração argila do Neossolo Regolítico, nas amostras com teores semelhantes de Fe e Al, a (Gt) foi a responsável pela adsorção do P, independente da adubação do solo.

#### **5. CONCLUSÃO GERAL**

Em solos arenosos, não oxídicos, pequenas quantidades de óxidos de Fe e de Al, faz com que esses solos se comportem como solos oxídicos, capazes de adsorver o P, influenciando diretamente a disponibilidade deste nutriente na solução do solo.

## REFERÊNCIAS

- ABDALA, D. B.; GHOSH, A. K.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F.; VENEGAS, V. H. A. Phosphorus saturation of a tropical soil and related P leaching caused by poultry litter addition. **Agriculture, Ecosystems & Environment**. 162:15– 23, 2012.
- ABDALA, D. B.; SILVA, I. R.; VERGUTZ, L.; SPARKS, D. L. Long-term manure application effects on phosphorus speciation, kinetics and distribution in highly weathered agricultural soils. **Chemosphere**. N. 119. p. 504–514, 2015.
- ALMEIDA, A. V. D. L.; CORRÊA, M. M.; LIMA, J. R. S.; SOUZA, E. S.; SANTORO, K. R.; ANTONINO, A. C. D.. Atributos Físicos, Macro e Micromorfológicos de Neossolos Regolíticos no Agreste Meridional De Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 39, p. 1235 – 1246, 2015.
- ARAÚJO, L. M. C.; SAMPAIO, E. V. S. B.; ARAÚJO, M. S. B. Phosphorus Desorption from Fe and Al Oxides Mediated by Soil Microorganisms. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. v. 46, p. 633–640, 2015.
- AUDETTE, Y.; O. HALLORAN, I. P; PAUL VORONEY, R. Kinetics of phosphorus forms applied as inorganic and organic amendments to a calcareous soil. **Geoderma**. v. 262, p. 119–124, 2016.
- AZEVEDO, R. P.; SALCEDO, I. H.; LIMA, P. A.; FRAGA, V. S.; LANA, R. M. Q. Mobility of phosphorus from organic and inorganic source materials in a sandy soil. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**. Springer, p. 1 - 11, 2018.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, F. L. M.; SPAROVEK, G.. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**. v. 22, n. 6. p. 711–728, 2013.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JUNIOR, N.; SIQUEIRA, D. S.; PANOSSO, A. R. Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.37, p.1557-1568, 2013.

BARBIERI, D. M.; MARQUES JÚNIOR, J.; SIQUEIRA, D. S.; TEIXEIRA, D. B.; , A. R.; PEREIRA, G. T.; LA SCALA JÚNIOR, N. Iron oxides and quality of organic matter in sugarcane harvesting systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.38, p.1143-1152, 2014.

BHATTACHARYYA, P.; NAYAK, A.K.; SHAHID, M.; TRIPATHI, R.; MOHANTY, S.; KUMAR, A.; RAJA, R.; PANDA, B. B.; LAL, B.; GAUTAM, P. ;SWAIN, C. K.; ROU, K. S.; DASH, P. K. Effects of 42-year long-term fertilizer management on soil phosphorus availability, fractionation, adsorption–desorption isotherm and plant uptake in flooded tropical rice. **Crop Journal**. 3:387–395, 2015.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R. Modelos químicos de adsorção. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. vol 2. Viçosa: SBCS. Cap. 13, p. 131-160, 2009.

CAMPOS, M. ANTONANGELO, J. A.; ALLEONI, L. R. F.; Phosphorus sorption index in humid tropical soils. **Soil e Tillage Research**, n. 156, p. 110 – 118, 2016.

CHAVES, L. H G.; CHAVES, I. de B.; Nascimento, A. K. S. de; Sousa, A. E. C. Características de adsorção de fósforo em Argissolos, Plintossolos e Cambissolos do Estado da Paraíba. **Engenharia Ambiental**, v. 6, p.130-139, 2009.

CORRÊA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; ROCHA, A. T. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33, p. 153-159, 2011.

COSTA, J. P. V.; BASTOS, A. L.; REIS, L. S.; MARTINS, G. O.; SANTOS, A. F. Difusão de fósforo em solos de Alagoas influenciado por fontes do elemento e pela umidade. **Revista Caatinga**, v. 22, p. 229-235, 2009.

DEL CAMPILLO, M. C.; VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; TORRENT, J. Modelling long-term phosphorus leaching and changes in phosphorus fertility in excessively fertilized acid sandy soils. **European Journal of Soil Science**, v.50, p. 391-399,1999.

DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos** (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986. 196f.

FARIAS, D. R. de; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, D.; ARRUDA, J. A. de; HOFFMANN, R. B.; Novais, R. F. Fósforo em solos representativos do Estado da Paraíba. I – Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 623-632, 2009.

FINK, J. R.; INDA, A. V.; BAYER, C.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Mineralogy and phosphorus adsorption in soils of south and central-west Brazil under conventional and no-tillage systems. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v.36, p.379-387, 2014.

FINK, J.R., INDA, A.V., BAVARESCO, J., BARRÓN, V., TORRENT, J., BAYER, C. Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 62 – 68, 2016a.

FINK, J.R., INDA, A.V., BAVARESCO, J., BARRÓN, V., TORRENT, J., BAYER, C. Phosphorus adsorption and desorption in undisturbed samples from subtropical soils under conventional tillage or no-tillage. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**. p. 1–8, 2016b.

FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in south Africa. **Geoderma**, Amsterdam, v. 27, p. 335-347, 1982.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 55, p. 1143-1149, 1991.

FOX, R.L.; SEARLE, P.G.E. Phosphate adsorption by soils of the tropics. In: DROSDOFF, M. **Diversity of soils in the tropics**. Madison: American Society of Agronomy. p.97-119, 1978.

GALVÃO, S. R. S; SALCEDO, I. H. Soil phosphorus fractions in Sandy soils amended with cattle manure for long periods. **Revista Brasileira em Ciência do Solo**. n. 33, p. 613–622, 2009.

GALVÃO, S. R. S.; SALCEDO, I. H.; OLIVEIRA, F. F. Acumulação de nutrientes em solos arenosos adubados com esterco bovino. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.1, p.99-105, 2008.

GÉRARD, F. Clay minerals iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils-A myth revisited. **Geoderma**. n. 262, p. 213–226, 2016.

HADGU, F.; GEBREKIDAN, H.; KIBRET, K.; YITAFERU, B. Study of phosphorus adsorption and its relationship with soil properties, analyzed with Langmuir and Freundlich models. **Agriculture, forestry and fisheries**, vol. 3, p.40-51, 2014.

JALALI, M. & JALALI, M. Relation between various soil phosphorus extraction methods and sorption parameters in calcareous soils with different texture. **Science of the Total Environment**. p. 1080-1093, 2016.

KÄMPF, N; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in brazilian oxisols. **International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols**. Rio de Janeiro, p.71-77, 1988.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The NaOH concentration method for iron oxides in soils. **Clays and Clays Minerals**, New York, v. 30, p. 401-408, 1982.

KANG, J.; AMOOZEGAR, A.; HESTERBERG, D.; OSMOND, D. L. Phosphorus leaching in a sandy soil as affected by organic and inorganic fertilizer sources. **Geoderma**, v.161, p.194-201, 2011.



KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil** (Tese de doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 181f, 1995.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley, p. 716, 1954. .

LI, Y.; GAO, R.; YANG, R.; WEI, H.; LI, Y.; XIAO, H.; WU, J. Using simple soil column method to evaluate soil phosphorus leaching risk. **Clean – Soil, Air, Water**. v. 41, n. 11, p. 1100-1107, 2013.

MAHER, C.; NEETHLING, J. B.; MURTHY, S.; PAGILLA, K.. Kinetics and capacities of phosphorus sorption to tertiary stage wastewater alum solids, and process implications for achieving lowlevel phosphorus effluents. **Water Research**. v. 85, p. 226 – 234, 2015.

MATOS, C. H. de L.; MELO, V. F.; UCHÔA, S. C. P. NASCIMENTO, P. P. R. R; PEREIRA, R. A. Phosphorus adsorption in soils under forest and savanna from Northern Amazon, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 38, p. 2909-2920, 2017.

MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. Caracterização dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 19-32, 2001a.

MENEZES, R. S. C; SALCEDO, I. H. Mineralização de N após incorporação de adubos orgânicos em um Neossolo Regolítico cultivado com milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.4, p.361-367, 2007.

MOREIRA, F. L. M; MOTA, F. O. B.; CLEMENTE, C. A.; AZEVEDO, B. M. de; BOMFIM, G. V. do. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, p. 7-12, 2006.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. **Analytica Chimica Acta**, v.27, p.31-36, 1962.

NORRISH, K.; TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal Soil Science**, West Sussex, p. 294-306, 1961.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa. p. 399, 1999.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: Fertilidade do solo. Novais, R. F.; Alvarez V., V. H.; Barros, N. F. de; Fontes, R. L. F.; Cantarutti, R. B. E Neves, J. C. L. 1ª. ed. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2007. Cap. 8, p. 471-550.

OJEKAMI, A.; IGE, D.; HAO, X.; AKINREMI, O. Phosphorus Mobility in a Soil with Long Term Manure Application. **Journal of Agricultural Science**, v.3, n.3, p.25-38, 2011.

PÉREZ, C.; ANTELO, J.; FIOL, S.; ARCE, F. Modelling oxyanion adsorption on ferrallic soil: part 1: parameter validation with phosphate ion. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 33, p. 2208–2216, 2014.

PINTO, F. A.; SOUZA, E. D.; PAULINO, H. B.; CURI, N.; CARNEIRO, A. C. P-sorption and desorption in savanna brazilian soils as a support for phosphorus fertilizer management. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, p. 521-530, 2013.

PINTO, F. A. **Sorção e dessorção de fósforo em solos de cerrado**. Jataí, 2012. 46f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Produção vegetal) – Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2012.

R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. de. **Mineralogia de Solos Brasileiros**: Interpretações e Aplicações. 2. ed. rev. ampl. Lavras: UFLA, p. 201, 2011.

SANTOS, J. C. B. dos; SOUZA JÚNIOR, V. S. de; CORRÊA, M. M.; RIBEIRO, M. R.; ALMEIDA, M. da C. de; BORGES, L. E. P. Caracterização de Neossolos Regolíticos da Região Semiárida do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 36, p. 683-695, 2012.

SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII – unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clays Minerals**, New York, v. 36, p. 36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brasil. **Soil Science**, Philadelphia, v. 139, p. 344-350, 1985.

SILVA ROSSI, M. M.; ROLLÁN, A. A.; BACHMEIER, O. A. Available phosphorus in the central area of the Argentinean Pampas. 2: Kinetics of adsorption and desorption of phosphorus under different soil and management environments. **Spanish Journal of Soil Science**, v. 6, p. 145-157, 2016.

SILVA, T.O.; MENEZES, R.S.C. Adubação orgânica da batata com esterco e, ou, *Crotalaria juncea*. II—Disponibilidade de N, P e K no solo ao longo do ciclo de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. n. 31, p. 51–61, 2007.

SIMS, J. T.; SIMARD, R. R.; JOERN, B. C. Phosphorus loss in agricultural drainage: historical perspective and current research. **Journal of Environmental Quality**, v.27, p.227-293, 1998.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. **Journal Soil Science**, West Sussex, v. 43, p. 77-98, 1992.

TAMUNGANG, N. E. B.; DAVID, M. A.; ALAKEH, M. N. ADALBERT, O. A. Phosphorus adsorption isotherms in relation to soil characteristics of some selected volcanic affected soils of Fombolt in the West Region of Cameroon. **International Journal of Soil Science**, v.11, p. 19-28, 2016.

TARKALSON, D. D.; LEYTEM, A. B. Phosphorus mobility in soil columns treated with dairy manures and commercial fertilizer. **Soil Science**, v.174, p.73-80, 2009.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília – DF : Embrapa Solos, p. 1 – 573, 2017.

TORRENT, J.; CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v. 37, p. 57-66, 1986.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *J Environ Qual* 17:35–41, 1988.

VAN DER ZEE, S.E.A.T.M.; FOKKINK, L. G. J.; VAN RIEMSDIJK, W. H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. **Soil Science America Journal**. v.51, p. 599-604, 1987.

VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Sorption kinetics and transport of phosphate in sandy soil. **Geoderma**, v. 38, p. 293-309, 1986.

VAN DER ZEE, S.; GJALTEMA, A. Simulation of phosphate transport in soil columns. I. Model development. **Geoderma**, v.52, p.87-109, 1992.

VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S.; HOEPERS, A.; JUNIOR SOUZA, I. G. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do solo**. n. 34, p. 1059 – 1068, 2010.

ZHANG, L.; LOÁICIGA, H. A.; XU, M.; YUN DU, C. D. Kinetics and Mechanisms of Phosphorus Adsorption in Soils from Diverse Ecological Zones in the Source Area of a Drinking-Water Reservoir. **International Journal of Environmental Research**. v. 12, p. 14312-14326, 2015.

## APÊNDICES

### APÊNDICE 1

**Tabela A1:** Caracterização física das colunas de solo para ensaio de lixiviação com quatro amostras de um Neossolo Regolítico adubado e não adubado com esterco bovino

CARACTERÍSTICAS	Adubação nos últimos cinco anos, antes da coleta do solo		Sem adubação	
	A1	A2	B1	B2
Massa do solo (g)	80,49	81,70	80,40	81,61
Ds (g cm <sup>-3</sup> )	1,59	1,60	1,60	1,62
Vp (mL)	18,02	17,9	19,00	18,02
ε %	35,69	35,50	37,70	35,69
Q (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	0,94	1,0	0,80	0,97
q (cm min <sup>-1</sup> )	0,19	0,20	0,20	0,19
V (cm h <sup>-1</sup> )	31,35	31,89	25,06	32,32
T (min)	19,13	18,80	24,30	18,59

### APÊNDICES 2

#### Repetições

**Tabela 1:** Caracterização física do solo na coluna com amostras de solo com teores de Fe e Al variados para o Ensaio de Deslocamento Miscível do KBr

Amostras	massa do solo	Ds	Vp	ε	Q	q	v
	g	g cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup>		cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	cm h <sup>-1</sup>	cm h <sup>-1</sup>
1. EA	81,4	1,61	18,6	0,37	60	11,86	32,22
2. EA	79,63	1,58	19,3	0,38	65	12,95	33,93
3. EN	79,4	1,57	19,4	0,38	49	9,72	25,34
4. EA	82,35	1,63	18,7	0,36	59	11,64	31,49
5. EN	80,11	1,59	18,7	0,38	56	11,05	29,87

**Tabela 2:** Caracterização física do solo na coluna com amostras de solo com teores de Fe e Al semelhantes para o Ensaio de Deslocamento Miscível do KBr

Amostras	massa do solo	Ds	Vp	ε	Q	q	V
	g	g cm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup>		cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	cm h <sup>-1</sup>	cm h <sup>-1</sup>
1. RA	82,09	1,63	18,3	0,36	53	10,42	28,76
2. RN	81,42	1,61	18,6	0,37	57	11,32	30,79
3. RA	82,56	1,63	18,7	0,36	70	13,8	37,33
4. RN	82,56	1,63	18,7	0,36	59	11,76	31,81

**Tabela 3:** Repetições dos valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas amostras de solo com teores variados de Fe e Al na camada de 0-10 cm

Amostras	R	Tvalue R	D cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	Tvalue D	R <sup>2</sup>	Pe	λ cm
1. EA	1,27	59,32	2,23	3,698	0,92	145	0,069
2. EA	1,11	39,73	10,27	4,828	0,94	34	0,293
3. EN	0,89	48,27	2,37	3,574	0,90	107	0,094
4. EA	1,1	78,12	4,25	6,469	0,98	74	0,135
5. EN	0,64	29,56	7,7	3,134	0,95	37	0,27

**Tabela 4:** Repetições dos valores dos parâmetros hidrodispersivos dos ensaios de deslocamento miscível com KBr nas amostras de Solo com teores semelhantes de Fe e Al na camada de 0-10 cm

Amostras	R	Tvalue R	D cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	Tvalue D	R <sup>2</sup>	Pe	λ cm
1. RA	1,01	42,32	2,84	3,746	0,97	101	0,099
2. RN	1,38	184,50	2,80	12,860	0,98	110	0,091
3. RA	1,35	118,70	1,31	5,091	0,99	285	0,035
4. RN	0,98	44,53	1,58	3,698	0,95	202	0,05

## APÊNDICE 2A:

Caracterização física das colunas de solo do deslocamento miscível de P, das amostras com teores variados de Fe e de Al

Amostras	massa do solo g	Ds g cm <sup>-3</sup>	Vp cm <sup>3</sup>	ε	Q cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	q cm h <sup>-1</sup>	v cm h <sup>-1</sup>
1. EA	81,96	1,62	18,4	0,36	62	12,28	33,79
2. EA	80,45	1,59	18,9	0,37	62	12,29	32,76
3. EN	80,98	1,60	18,7	0,37	59	11,69	31,5
4. EA	82,95	1,64	17,9	0,35	58	11,51	32,36
5. EN	80,16	1,58	19,1	0,37	51	10,08	26,71

Ds: densidade do solo; Vp: volume de poros; ε: porosidade; Q: vazão; q: fluxo; v: velocidade média da água.

## Repetições

Amostras	massa do solo g	Ds g cm <sup>-3</sup>	Vp cm <sup>3</sup>	ε	Q cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	q cm h <sup>-1</sup>	v cm h <sup>-1</sup>
1. EA	79,87	1,58	19,17	0,38	62	12,19	32,11
2. EA	81,98	1,62	18,35	0,36	63	12,47	34,32
3. EN	82,42	1,63	18,18	0,36	63	12,46	34,62
4. EA	83,26	1,64	17,84	0,35	53	10,51	29,7
5. EN	79,98	1,58	19,13	0,38	51	10,08	26,62

Ds: densidade do solo; Vp: volume de poros; ε: porosidade; Q: vazão; q: fluxo; v: velocidade média da água.

Caracterização física das colunas de solo do deslocamento miscível de P, das amostras com teores semelhantes de Fe e de Al

Amostras	massa do solo g	Ds g cm <sup>-3</sup>	Vp cm <sup>3</sup>	ε	Q cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	q cm h <sup>-1</sup>	v cm h <sup>-1</sup>
1. RA	80,51	1,59	19,88	0,39	60	11,88	30,17
2. RN	80,48	1,59	19,89	0,39	58	11,50	29,19
3. RA	79,86	1,58	20,13	0,39	60	12,07	30,29
4. RN	81,00	1,60	19,70	0,39	60	11,99	30,75

Ds: densidade do solo; Vp: volume de poros; ε: porosidade; Q: vazão; q: fluxo; v: velocidade média da água.

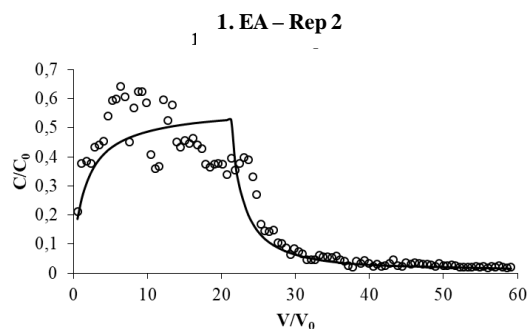
## Repetições

Amostras	massa do solo g	Ds g cm <sup>-3</sup>	Vp cm <sup>3</sup>	ε	Q cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	q cm h <sup>-1</sup>	V cm h <sup>-1</sup>
1. RA	80,19	1,58	20,00	0,39	60	11,97	30,23
2. RN	80,03	1,58	20,06	0,39	60	11,83	29,79
3. RA	80,25	1,59	19,99	0,39	61	12,09	30,56
4. RN	80,50	1,59	19,89	0,39	58	11,37	28,88

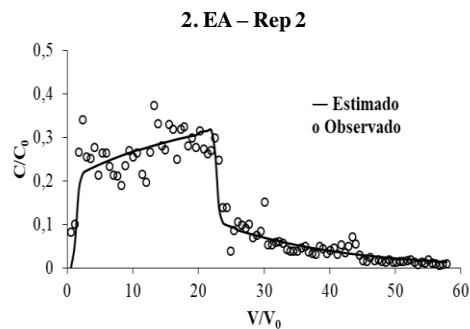
Ds: densidade do solo; Vp: volume de poros; ε: porosidade; Q: vazão; q: fluxo; v: velocidade média da água.

### APÊNDICE 3:

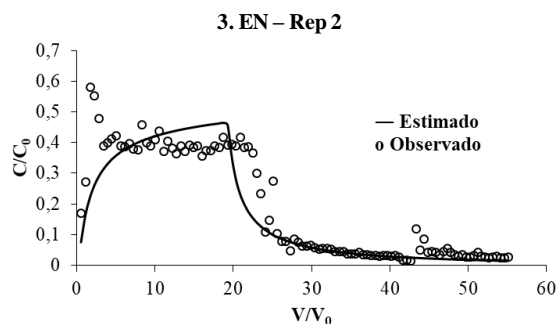
Repetições das amostras de Curva de eluição de Pulso de P por deslocamento miscível com solução salina, em colunas de 10 cm de comprimento, com teores de Fe e Al variados nas amostras adubadas (1. EA, 2. EA, 4. EA) e não adubadas (3. EN e 5. EN) com esterco bovino em um Neossolo Regolítico, com teores de P numa faixa muito baixa. RA: Neossolo Regolítico Remígio adubado; RN: Neossolo Reogolítico Remígio não adubado; (—) Dados ajustados; (o) Dados observados.



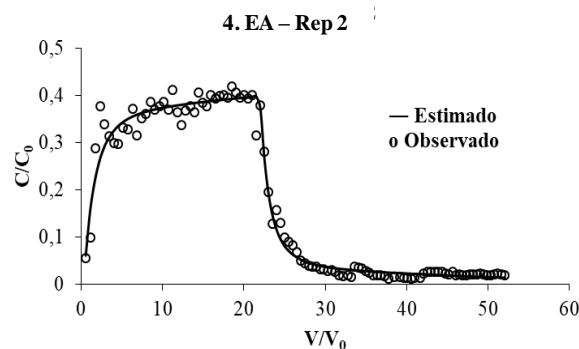
$D = 1281$  (T-value = 0,4364);  $R = 6,28$  (T-value = 0,5322);  $\square = 0,1592$  (T-value = 0,5483);  $\square = 1,281$  (T-value = 0,4279)



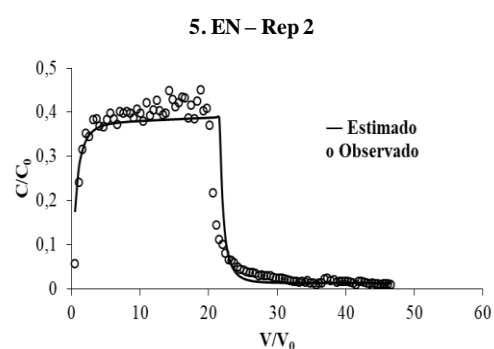
$D = 11,27$  (T-value = 1,286);  $R = 8,633$  (T-value = 6,562);  $\square = 0,1654$  (T-value = 6,33);  $\square = 0,05374$  (T-value = 11,31)



$D = 5701$  (T-value = 7,2E+34);  $R = 51,45$  (T-value = 56640);  $\square = 0,8508$  (T-value = 15,49);  $\square = 1E-07$  (T-value = 4,993E-09)



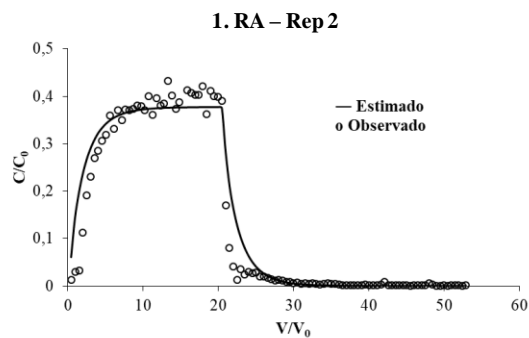
$D = 195,4$  (T-value = 2,827);  $R = 6,502$  (T-value = 2,232);  $\square = 0,3263$  (T-value = 3,041);  $\square = 0,02095$  (T-value = 5,811)



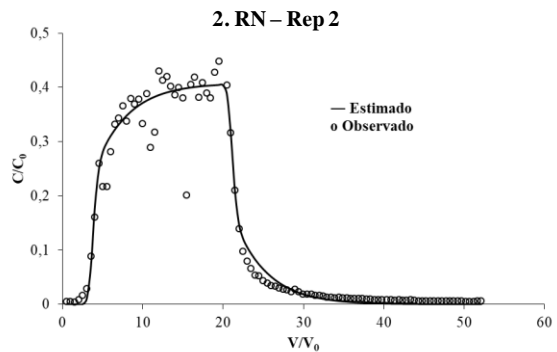
$D = 714$  (T-value = 0,02049);  $R = 177,9$  (T-value = 0,01623);  $\square = 0,01664$  (T-value = 0,07429);  $\square = 0,1135$  (T-value = 0,01833)



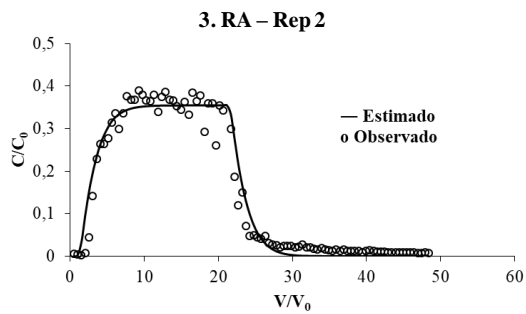
Repetições das amostras de Curva de eluição de Pulso de P por deslocamento miscível com solução salina, em colunas de 10 cm de comprimento, com teores de Fe e Al semelhantes nas amostras adubadas (1. RA, 3. RA) e não adubadas (2. RN e 4. RN) com esterco bovino em um Neossolo Regolítico, com teores de P numa faixa muito baixa. RA: Neossolo Regolítico Remígio adubado; RN: Neossolo Reogolítico Remígio não adubado; (—) Dados ajustados; (o) Dados observados.



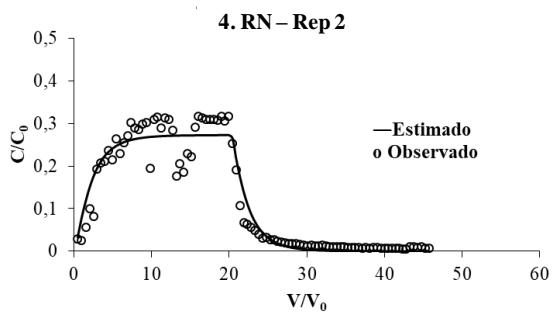
$D = 92,82$  (T-value = 0,496);  $R = 1,663$  (T-value = 7,314);  $\square = 0,6013$  (T-value = 0,9102);  $\square = 0,1234$  (T-value = 0,4047)



$D = 2,542$  (T-value = 1,21);  $R = 5,41$  (T-value = 19,19);  $\square = 0,7054$  (T-value = 17,04);  $\square = 0,0505$  (T-value = 3,085)



$D = 10,51$  (T-value = 0,2421);  $R = 3,293$  (T-value = 19);  $\square = 0,5876$  (T-value = 1,092);  $\square = 0,1512$  (T-value = 0,5993)



$D = 102,4$  (T-value = 1,061);  $R = 2,38$  (T-value = 10,05);  $\square = 0,4202$  (T-value = 0,6195);  $\square = 0,3706$  (T-value = 0,3185)

## APÊNDICE 4

Áreas Adubadas						
	Fe <sub>(ox)</sub>	Al <sub>(ox)</sub>	Fe <sub>(dit)</sub>	Al <sub>(dit)</sub>	Fe <sub>tot</sub>	Al <sub>tot</sub>
A <sub>ads</sub>	0,786 <sup>ns</sup>	-0,241 <sup>ns</sup>	-0,147 <sup>ns</sup>	0,468 <sup>ns</sup>	0,309 <sup>ns</sup>	0,309 <sup>ns</sup>
K <sub>ads</sub>	-0,376 <sup>ns</sup>	0,114 <sup>ns</sup>	-0,717 <sup>ns</sup>	-0,816*	0,153 <sup>ns</sup>	0,153 <sup>ns</sup>
K <sub>dess</sub>	-0,589 <sup>ns</sup>	-0,143 <sup>ns</sup>	0,873*	0,605 <sup>ns</sup>	0,144ns	0,144ns

## APÊNDICE 5

Áreas Não Adubadas						
	Fe <sub>(ox)</sub>	Al <sub>(ox)</sub>	Fe <sub>(dit)</sub>	Al <sub>(dit)</sub>	Fe <sub>tot</sub>	Al <sub>tot</sub>
A <sub>ads</sub>	0,954**	0,782 <sup>ns</sup>	0,524 <sup>ns</sup>	0,398 <sup>ns</sup>	0,332ns	0,322ns
K <sub>ads</sub>	-0,660 <sup>ns</sup>	-0,112 <sup>ns</sup>	-0,248 <sup>ns</sup>	-0,042ns	-0,812ns	-0,812ns
K <sub>dess</sub>	-0,665 <sup>ns</sup>	-0,866 <sup>ns</sup>	0,131 <sup>ns</sup>	0,296 <sup>ns</sup>	-0,799ns	-0,799ns

## APÊNDICE 6

Áreas Adubadas		
		<b>P lix</b>
Q <sub>max</sub>		-0,853*
K <sub>L</sub>		0,496 <sup>ns</sup>
Áreas Não Adubadas		
		<b>P lix</b>
Q <sub>max</sub>		0,533 <sup>ns</sup>
K <sub>L</sub>		-0,366 <sup>ns</sup>

## APÊNDICE 7

Áreas Não Adubadas		
		<b>Plix</b>
Fe <sub>(ox)</sub>		-0,0871*
Al <sub>(ox)</sub>		0,113 <sup>ns</sup>
Fe <sub>(dit)</sub>		0,357 <sup>ns</sup>
Al <sub>(dit)</sub>		0,521 <sup>ns</sup>
Fe <sub>tot</sub>		-0,880 <sup>ns</sup>
Al <sub>tot</sub>		-0,880 <sup>ns</sup>

## APÊNDICE 8

Áreas Não Adubadas						
	Fe <sub>(ox)</sub>	Al <sub>(ox)</sub>	Fe <sub>(dit)</sub>	Al <sub>(dit)</sub>	Fe <sub>tot</sub>	Al <sub>tot</sub>
Q <sub>max</sub>	0,014*	0,754 <sup>ns</sup>	-0,325 <sup>ns</sup>	-0,260 <sup>ns</sup>	-0,162 <sup>ns</sup>	-0,162 <sup>ns</sup>
K <sub>L</sub>	0,399 <sup>ns</sup>	-0,506 <sup>ns</sup>	0,665 <sup>ns</sup>	0,572 <sup>ns</sup>	0,140 <sup>ns</sup>	0,140 <sup>ns</sup>

## APÊNDICE 9

Áreas Adubadas				
	Ka	Kd	Aa	Ad
Q <sub>max</sub>	-0,055 <sup>ns</sup>	0,196 <sup>ns</sup>	-0,615 <sup>ns</sup>	-0,142 <sup>ns</sup>
K <sub>L</sub>	-0,473 <sup>ns</sup>	0,705 <sup>ns</sup>	0,318 <sup>ns</sup>	-0,842 <sup>*</sup>

## APÊNDICE 10:

Teores totais em óxidos de elementos presentes nas frações areia, silte e argila de amostras adubadas e não adubadas (0-10 cm) nos municípios de Remígio e Esperança, Estado da Paraíba-PB.

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaO	SO <sub>3</sub>
%													
<b>Areia</b>													
RR-RA	84,22	13,08	0,20	-	-	1,81	-	0,16	-	0,06	-	-	0,37
RR-RN	84,63	12,64	0,10	-	-	1,90	-	0,17	-	0,08	-	-	0,41
RR-EA	80,09	16,27	-	-	-	2,93	-	0,11	-	-	-	0,18	0,33
RR-EN	78,14	17,92	-	-	-	3,10	-	0,14	-	-	-	0,21	0,38
<b>Silte</b>													
RR-RA	71,42	20,58	0,52	-	-	3,62	-	1,51	0,05	0,88	0,65	-	0,55
RR-RN	74,30	19,88	0,25	-	-	2,55	-	1,01	-	0,76	0,56	0,27	0,25
RR-EA	69,61	23,76	0,56	-	-	3,39	-	0,58	-	0,20	0,47	0,51	0,42
RR-EN	69,17	24,46	0,70	-	-	2,97	-	0,71	-	0,39	0,47	0,53	0,29
<b>Argila</b>													
RR-RA	47,02	34,89	1,05	2,20	6,90	1,57	0,21	4,41	0,10	1,24	-	0,08	0,21
RR-RN	44,72	30,90	0,84	1,70	14,30	1,54	0,15	4,06	0,09	1,22	-	0,15	0,19
RR-EA	44,21	29,20	0,52	2,00	17,40	1,33	0,18	3,78	-	0,96	-	0,08	0,13
RR-EN	46,53	26,45	0,55	1,90	17,20	1,37	0,11	4,08	-	1,16	-	0,16	0,13